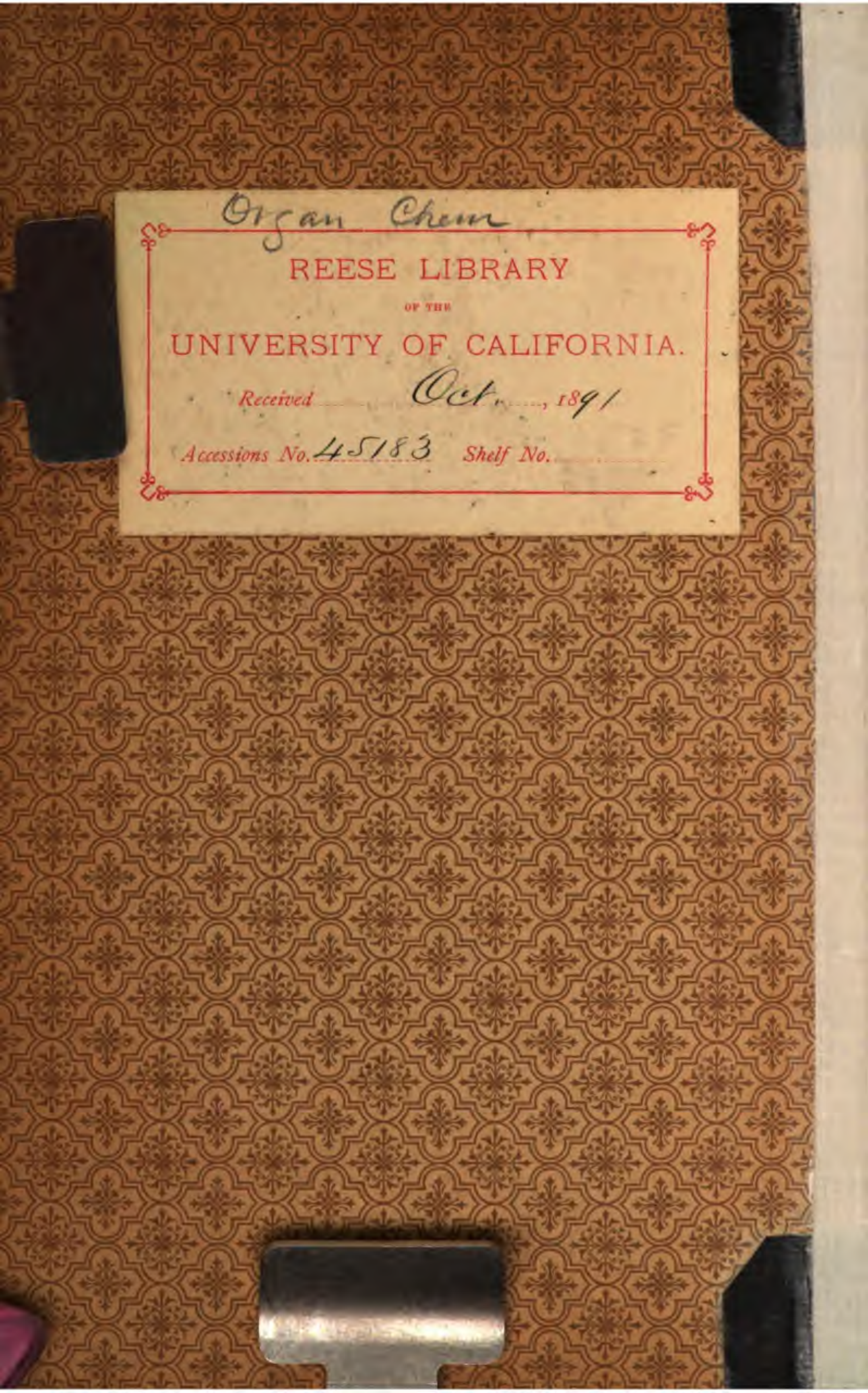




Organ Chem
REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Received Oct., 1891
Accessions No. 45183 Shelf No.



DIE CHEMIE

DES

STEINKOHLENTH

MIT

BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG

DER

KÜNSTLICHEN ORGANISCHEN FARBS

ZWEITER BAND.

DIE FARBSTOFFE.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

—

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

DIE CHEMIE

DES

STEINKOHLENTHEERS

MIT

BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG

DER

KÜNSTLICHEN ORGANISCHEN FARBSTOFFE

VON

DR. GUSTAV SCHULTZ.

ZWEITE VOLLSTÄNDIG UMGEARBEITETE AUFLAGE.

ZWEITER BAND.

DIE FARBSTOFFE.

MIT ZAHLREICHEN EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1887 — 1890.

INHALT DES ZWEITEN BANDES.

Zweiundzwanzigstes Kapitel.

Dreiundzwanzigstes Kapitel.

Vierundzwanzigstes Kapitel.

Fünfundzwanzigstes Kapitel.

Sechsundzwanzigstes Kapitel.

Siebenundzwanzigstes Kapitel.

Achtundzwanzigstes Kapitel.

Neunundzwanzigstes Kapitel.

Sechsunddreissigstes Kapitel.

Siebenunddreissigstes Kapitel.

Achtunddreissigstes Kapitel.

Neununddreissigstes Kapitel.

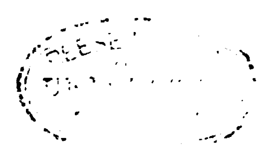
Vierzigstes Kapitel.

Einundvierzigstes Kapitel.

Zweiundvierzigstes Kapitel.

Dreiundvierzigstes Kapitel.

Vierundvierzigstes Kapitel.



Zweiundzwanzigstes Kapitel.

Einleitung. — Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbe. — Vielseitige Verwendung der künstlichen organischen Farbstoffe. — Vorbereitung der Faserstoffe und Färben derselben. — Färben von Leder, Federn, Horn etc. — Färben von Stroh, Holz, Papier. — Darstellung gefärbter Lacke. — Dinten und Saftfarben. — Färben von Wachs, Paraffin, Fetten etc. — Verwendung der künstlichen Farbstoffe in der Photographie. — Anwendung in der Analyse und Mikroskopie. — Echtheit der Farbstoffe. — Giftigkeit der Theerfarben. — Eintheilung der Farbstoffe.

Wie wir bereits im ersten Kapitel dieses Werkes kennen lernten, hängt die Entwickelung der Industrie des Steinkohlentheers auf das engste mit der Entdeckung der künstlichen organischen Farbstoffe zusammen. Denn erst seit dem Jahre 1856, nach der Auffindung des Mauveïns, des ersten künstlich aus dem Theer dargestellten Farbstoffs, fing man an, den Theer in rationeller Weise zu verarbeiten und die einzelnen daraus isolirten Substanzen genau zu untersuchen. Die wissenschaftlichen Forschungen führten aber sehr bald zu einer ununterbrochenen Reihe von glänzenden Entdeckungen auf dem Gebiete der Farbenindustrie, welche dann wieder ihre Rückwirkung auf die ganze Theerindustrie ausübten.

Diese wechselseitigen Beziehungen zwischen Theorie und Praxis, Wissenschaft und Technik haben in verhältnissmässig kurzer Zeit die Industrie des Steinkohlentheers auf eine sehr hohe Entwickelungsstufe gehoben. Dieses gilt insbesondere für diejenige Klasse von Steinkohlentheerprodukten, mit welchen sich die folgenden Blätter beschäftigen werden, für die künstlichen organischen Farbstoffe.

Für die letzteren bildet nämlich der Steinkohlentheer fast das einzige Ausgangsmaterial. Es giebt allerdings auch künstliche organische Farbstoffe, zu deren Bereitung man von aus Pflanzen gewonnenen Materialien ausgeht, wie z. B. das Galloflavin, welches aus der Gerbsäure der Galläpfel dargestellt wird, aber ihre Anzahl und ihr Werth ist doch nur verschwindend klein im Vergleich zu den Theerfarben.

Die letzteren haben übrigens an Anzahl und Masse bei Weitem die zur Verwendung kommenden natürlichen organischen Farbstoffe überflügelt. Während man bis gegen das Jahr 1860 für Zwecke der Färberei und Druckerei sich fast ausschliesslich der aus Pflanzen und Thieren stammenden Färbematerialien, wie des Indigos, Krapps, der Cochenille, der Orseille u. s. w., bediente, hat man dieselben jetzt zum grössten Theil durch die Theerfarben ersetzt. Diese Erfolge der Industrie sind in wirthschaftlicher Beziehung von einschneidender Wirkung gewesen; z. B. werden die im Krapp enthaltenen Farbstoffe, Alizarin und Purpurin, heute künstlich aus dem Anthracen des Steinkohlentheers bereitet, und ist in Folge dessen der Anbau der Krapppflanze, welcher früher viele Kräfte beschäftigte und grosse Ländereien in Anspruch nahm, fast vollständig aufgegeben worden. Cochenille- und Orseillefarbstoffe werden zwar nicht künstlich aus dem Steinkohlentheer dargestellt, sind aber grösstentheils durch einige Theerfarbstoffe, nämlich eine Reihe von Azofarbstoffen, ersetzt. Das letztere gilt auch in analoger Weise für den Indigo. Diesen ältesten aller der noch jetzt angewendeten Farbstoffe kann man zwar künstlich aus Bestandtheilen des Steinkohlentheers bereiten; man nimmt aber aus dem Grunde davon Abstand, mit dem natürlichen Farbstoff in Concurrenz zu treten, weil der letztere einen verhältnissmässig niedrigen Preis hat, welchen der künstliche Farbstoff schwerlich erreichen könnte. Jedoch sind auch als Ersatz des Indigos zahlreiche dunkelblaue Farbstoffe im Gebrauch, welche künstlich aus dem Theer dargestellt werden.

Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbe.

Der schnelle Aufschwung, welchen die Industrie der künstlichen organischen Farbstoffe genommen hat, steht im engsten Zusammenhange mit dem rapiden Fortschritt der chemischen Wissenschaft überhaupt. Kein Feld der Technik erfordert so bedeutende und eingehende Kenntnisse der Chemie als die Farbenindustrie; denn die Farbstoffe haben gewöhnlich eine sehr komplicirte Zusammensetzung und bedürfen die Processe, nach welchen sie dargestellt werden, meistens einer sehr genauen, nur von wissenschaftlich durchgebildeten Chemikern ausführbaren Ueberwachung. Kein Feld der Technik muss daher auch so bestrebt sein, alle neuen Errungenschaften der Wissenschaft zu verfolgen und sich zu Nutze zu machen.

Aus dem engen Zusammenhange, welcher zwischen der Wissenschaft und der Theerfarbenindustrie besteht, ergiebt sich auch, dass die Annalen der letzteren ein Stück der Geschichte der Chemie bil-

den, und dass in der Entwickelungsgeschichte einer grossen Reihe von Farbstoffen sich alle Phasen der Entwickelung der modernen organischen Chemie spiegeln. Hierfür werden wir später bei der Beschreibung der einzelnen Farbstoffe Beispiele genug finden.

Wegen des grossen, praktischen und wissenschaftlichen Interesses, welches die künstlichen, organischen, aus dem Steinkohlentheer dargestellten Farbstoffe besitzen, ist es nicht auffallend, dass die Wissenschaft sich stets mit Vorliebe mit diesen Substanzen beschäftigt hat und besonders bemüht gewesen ist, die chemische Konstitution derselben zu ergründen. Die Kenntniss der letzteren ist nämlich nicht allein von theoretischem Interesse, sondern auch von hervorragender praktischer Bedeutung. Denn sie setzt uns in die Lage, die Beziehungen zu studiren, welche zwischen der chemischen Zusammensetzung einerseits und der Farbe oder dem Färbevermögen der Farbstoffe andererseits bestehen, und befähigt uns auf Grund der so erlangten Kenntnisse, öfters neue Farbstoffe zu erzeugen, welche ganz bestimmte, von uns gewünschte Eigenschaften besitzen.

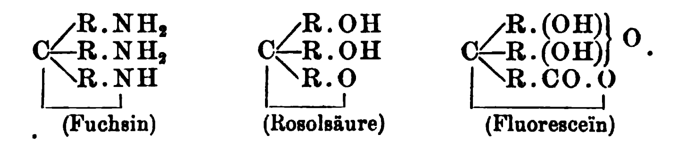
Um dieses näher zu erläutern, mögen hier zunächst einige Worte über den Zusammenhang, welcher zwischen der Farbe der organischen Substanzen und deren Konstitution besteht, gesagt sein.

Die Kohlenwasserstoffe und deren Derivate zeigen ein sehr charakteristisches Verhalten gegen das Sonnenlicht, indem einige Substanzen sämmtliche Lichtstrahlen desselben hindurchlassen oder gleich gut zerstreuen, andere hingegen gewisse Lichtstrahlen absorbiren und die übrigen durchlassen oder reflektiren. Man bezeichnet die ersten Körper als farblose, wenn sie durchsichtig, als weisse, wenn sie undurchsichtig sind, die anderen als gefärbte. Nicht immer ist bei der letzteren Art von Stoffen, falls dieselben durchsichtig sind, die Farbe der durchgehenden Strahlen (die Durchgangsfarbe) gleich der Farbe der reflektirten Strahlen, der Oberflächenfarbe (Flächenschimmer). In vielen Fällen sind die Durchgangsfarbe des in Lösung befindlichen und die Oberflächenfarbe des festen Körpers komplementär; z. B. beim Fuchsin. Die Durchgangsfarbe variirt zuweilen sehr mit der Dicke der durchstrahlten Schicht (Dichromasie, Dichroïsmus), und manche Lösungen zeigen ausserdem noch Fluorescenz des Lichtes.

Da nun die Glieder einer einzelnen Gruppe der organischen Substanzen, z. B. die Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Säuren etc., unter sich ein gleiches, von den Gliedern einer anderen Gruppe ein verschiedenes Verhalten gegen das Licht zeigen, so unterliegt es keinem Zweifel, dass dieses Verhalten mit der Konstitution der Körper in engem Zusammenhange steht und von der letzteren abhängig ist.

Sämmtliche Kohlenwasserstoffe sind in reinem Zustande farblos und durchsichtig oder erscheinen weiss. Wird ein Atom Wasserstoff in denselben durch Chlor, Brom, Jod, die Hydroxylgruppe, Amidogruppe, Karboxylgruppe oder Sulfogruppe ersetzt, so sind die entstehenden Derivate auch farblos oder weiss. Durch den Eintritt der Nitroso-, Nitro-, der Azo- und Azoxygruppe entstehen gelbliche oder röthliche Substanzen. Sind zwei oder mehrere Wasserstoffatome der Kohlenwasserstoffe durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzt, so hängt das Verhalten der gebildeten Derivate gegen das Licht davon ab, ob die eingetretenen Atome oder Atomgruppen gleichartig oder ungleichartig sind. Ist Gleichartigkeit vorhanden, so sind die Substanzen in den meisten Fällen farblos oder weiss. Die oben genannten Nitrosoderivate, Nitrokörper, Azo- und Azoxyverbindungen machen natürlich eine Ausnahme, ebenso diejenigen Chinone, welche die zweiwerthige Gruppe O_2 enthalten.

Sind jedoch zwei oder mehrere ungleichartige Atome oder Atomgruppen in das Molekül eingetreten, so erscheinen die gebildeten Substanzen bei gewissen Kombinationen dieser Atome oder Gruppen stets mehr oder weniger gefärbt. Derartige Kombinationen sind z. B. NO_2 mit NH_2 oder NO_2 mit OH; dagegen sind diejenigen Derivate von Kohlenwasserstoffen, welche die Kombination NH_2 mit OH enthalten, z. B. die Amidophenole, farblos. Der Eintritt der Sulfogruppe oder Karboxylgruppe ist auf die Farbe eines Körpers gewöhnlich ohne Einfluss. Gefärbt sind auch alle Oxyderivate des Anthrachinons, in welchen also die beiden CO-gruppen mit Hydroxylgruppen kombinirt sind. Eigenthümliche Kombinationen kommen in den drei grossen Klassen der Triphenylmethanfarbstoffe vor, als deren Repräsentanten Fuchsin, Rosolsäure und Fluoresceïn angesehen werden können. In allen dreien findet sich ein C-Atom, welches mit drei Valenzen an drei Benzolreste gebunden ist, von denen zwei Amidogruppen oder Hydroxylgruppen enthalten. Die vierte Valenz des Kohlenstoffatoms ist bei dem Fuchsin mit einer NH-gruppe, bei der Rosolsäure mit O, bei dem Fluoresceïn mit CO.O vereinigt. Die zweiten Valenzen der zweiwerthigen Gruppen NH und CO.O und des O-Atoms sind mit dem dritten Benzolrest verbunden. Die in jenen gefärbten Körpern vorkommenden Atomgruppirungen sind demnach folgende:



Man bezeichnet jetzt öfters diejenigen Gruppen, durch deren Eintritt in einen Kohlenwasserstoff gefärbte Substanzen entstehen, als chromophore Gruppen (vergl. auch unten).

Von den Betrachtungen, welche bisher über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbe der organischen Körper angestellt worden sind, mögen hier die folgenden angeführt sein.

Gräbe und Liebermann[1]) machten im Jahre 1868 darauf aufmerksam, dass alle farbigen organischen Substanzen bei der Behandlung mit Wasserstoff *in statu nascendi* in farblose Verbindungen übergehen. Hierbei wird entweder direkt Wasserstoff aufgenommen, ohne dass dabei andere Elemente aus dem Molekül austreten, oder es wird, wie bei den Nitro- und Nitrosokörpern, Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt. Diejenigen gefärbten Substanzen, zu welchen sich Wasserstoff einfach hinzuaddirt, müssen entweder ungesättigte Valenzen enthalten, oder es sind in ihnen irgend welche Atome in einer innigeren Lagerung vorhanden, als zum Zusammenhange im Molekül nothwendig ist. Umgekehrt können dann jene farblosen Reduktionsprodukte durch Oxydation (Wegnahme von Wasserstoff) wieder in gefärbte Körper verwandelt werden. Als Beispiele führen sie unter anderen folgende an. Die gefärbten Chinone, welcher aller Wahrscheinlichkeit nach zwei unter sich gebundene Sauerstoffatome enthalten, gehen bei der Reduktion in die farblosen Hydrochinone über, indem die beiden Sauerstoffatome aus einander gerissen und die frei werdenden Valenzen durch Wasserstoff ersetzt werden:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]O\\ [4]O\end{cases}\!\!>\qquad\qquad C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\ [4]OH\end{cases}.$$

(Benzochinon) (Hydrochinon)

Da nun auch dann farblose Verbindungen entstehen, wenn man Aethyl oder Acetyl mit den beiden Sauerstoffatomen verbindet, so folgt daraus offenbar, dass das Verbundensein der Sauerstoffatome unter sich im Zusammenhange mit der Färbung der Chinone steht, dass es diese bedingt. In derselben Weise, wie die Sauerstoffatome im Chinon, verhalten sich zwei Stickstoffatome in verschiedenen gefärbten Verbindungen. Aus dem farblosen Triamidophenol entsteht bei der Oxydation das blaugefärbte Diimidoamidophenol, aus dem farblosen Hydrazobenzol das gelbrothe Azobenzol:

$$C_6H_2\begin{cases}OH\\ NH_2\\ NH_2\\ NH_2\end{cases}\qquad\qquad C_6H_2\begin{cases}OH\\ NH_2\\ NH\\ NH\end{cases}\!\!>$$

(Triamidophenol) (Diimidoamidophenol)

---

[1]) Ber. (1868) 1, 106.

$$\begin{array}{c} C_6H_5.NH \\ | \\ C_6H_5.NH \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5.N \\ | \\ C_6H_5.N \end{array} \rangle .$$

(Hydrazobenzol) (Azobenzol)

Ganz analoge Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe finden sich bei dem Rosanilin und Indigblau und deren Leukoderivaten.

Nach Gräbe und Liebermann sind es vorzugsweise die Sauerstoff- oder Stickstoffatome, durch deren dichtere Aneinanderlagerung die Färbung organischer Körper bedingt wird. Dieses zeigt sich auch bei den meistens etwas gelblich gefärbten Nitrokörpern, bei welchen gleichzeitig Atome von beiden Elementen sich in engerer Lagerung befinden. Wird der Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt, so entstehen die farblosen Amidoverbindungen.

Diesen von Gräbe und Liebermann im Jahre 1868 besprochenen Gesetzmässigkeiten tragen auch unsere heutigen Anschauungen über die Konstitution der oben erwähnten Körper Rechnung. Wir betrachten jetzt das Fuchsin und seine farbigen Derivate, sowie die anderen vom Triphenylmethan abstammenden gefärbten Körper, das Fluoresceïn, Eosin, die Rosolsäure, das Galleïn etc., als Substanzen, deren Atome eine innigere Lagerung als die der Reduktionsprodukte (Leukoderivate) besitzen. Wir sehen sie nämlich als die inneren Anhydride [1]) von Amido-, Oxy- und Oxykarboxylderivaten des Triphenylkarbinols: $C(OH)\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases}$, an, während die entsprechenden Leukoverbindungen aus den — nicht kondensirten — Amidoderivaten, Oxyderivaten und Oxykarboxylderivaten des Triphenylmethans: $CH\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases}$, bestehen. Man hat demnach folgende typische Formeln, in welchen der Einfachheit halber die Radikale der Benzolreste durch R ersetzt sein mögen:

$$C\begin{cases} R.NH_2 \\ R.NH_2 \\ R.NH.HCl \end{cases} \qquad C\begin{cases} R.OH \\ R.OH \\ R.O \end{cases} \qquad C\begin{cases} R(OH) \\ R(OH) \\ R.CO.O \end{cases} O$$

(salzs. Fuchsin) (Rosolsäure) (Fluoresceïn)

$$CH\begin{cases} R.NH_2 \\ R.NH_2 \\ R.NH_2.HCl \end{cases} \qquad CH\begin{cases} R.OH \\ R.OH \\ R.OH \end{cases} \qquad CH\begin{cases} R.(OH)_2 \\ R.(OH)_2 \\ R.CO.OH \end{cases} .$$

(salzs. Leukanilin) (Leukorosolsäure) (Tetraoxytriphenylmethankarbonsäure)

---

[1]) Ob die hier gegebenen Konstitutionsformeln richtig sind, kann man allerdings nicht entscheiden, da die Molekulargrösse der betreffenden Farbstoffe nicht durch eine Dampfdichtebestimmung festgestellt werden kann.

Die freien Leukobasen des Fuchsins oder des Bittermandelölgrüns, welche thatsächlich noch die Hydroxylgruppe an dem Methankohlenstoff enthalten, sind nur schwach gefärbte Substanzen.

Nietzki[1]) hat darauf hingewiesen, dass die einzelnen Farbentöne mit der Grösse des Molekulargewichtes im Zusammenhang stehen. Nach ihm nimmt die Tiefe der Farbe und zwar in der Reihenfolge von Gelb zu Roth nach Violett und Blau mit der Grösse des Molekulargewichtes in den gefärbten Verbindungen bestimmter Farbstoffgruppen zu.

Als Beispiel kann man das Fuchsin und dessen Derivate anführen. Bei successiver Einführung von Methylgruppen geht die Farbe jenes rothen Farbstoffs in Rothviolett und schliesslich bei dem Hexamethylviolett in ein Blauviolett über. Noch mehr blau als letzteres ist das Hexaäthylviolett. Führt man Phenylgruppen in das Fuchsin ein, so entsteht zuerst das bläulichrothe Monophenylrosanilin, dann das violette Diphenylrosanilin, schliesslich das blaue Triphenylrosanilin.

Ueber die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den Absorptionsspektren organischer Verbindungen haben Krüss und Oeconomides[2]), Krüss[3]) und Liebermann und St. v. Kostanecki[4]) Versuche angestellt. Ausserdem wurden von Landauer[5]), Stebbins[6]) und H. W. Vogel[7]) die Absorptionsspektren zahlreicher Azofarbstoffe untersucht.

Krüss fasste die Resultate, welche er bei den Beobachtungen in der Indigo- und Fluoresceïnreihe erhielt, in folgender Weise zusammen. Die Einführung von Methyl, Oxymethyl, Aethyl, Brom an die Stelle eines Atoms Wasserstoff des Benzolrestes oder der Seitenkette bewirkt eine Verschiebung der Absorptionen gegen das weniger brechbare Ende des Spektrums, während die Einführung einer Amido- oder Nitrogruppe das Gegentheil bewirkt. Je mehr Wasserstoffatome substituirt sind, um so grösser sind die Verschiebungen der Dunkelheitsmaxima in den Absorptionsspektren, und zwar wachsen diese Verschiebungen bei analoger Substitution einer Verbindung durch gleiche Elemente oder Gruppen proportional der Anzahl der substituirten Wasserstoffatome. Hiernach beträgt die Verschiebung, welche z. B. die Einführung eines Atoms Brom in das Fluoresceïn bewirkt, 5,45 und die durch die Einführung der Nitrogruppe hervorgerufene 1,3 Einheiten der Wellenlänge. Für die Lage der Dunkelheitsmaxima einiger Verbindungen ergeben sich dann durch Rechnung folgende Werthe:

---

[1]) Verh. des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses, 1879, 231. — [2]) Ber. (1883) 16, 2051. — [3]) Ber. (1885) 18, 1426. — [4]) Ber. (1886) 19, 2327. — [5]) (1881) 14, 391. — [6]) Am. Chem. Soc. (1884) 6, 117, 149. — [7]) Vergl. Azofarbstoffe.

	Berechnet	Gefunden
Fluoresceïn	—	494,0
Dibromfluoresceïn	504,9	504,8
Tetrabromfluoresceïn	515,8	515,9
Tetranitrofluoresceïn	488,8	489,0
Dibromdinitrofluoresceïn . . .	502,2	502,0

Liebermann und v. Kostanecki fanden bei der Untersuchung von Spektren der methylirten Oxyanthrachinone, dass zwischen den Methylhomologen und ihren Grundsubstanzen nicht absolute spektroskopische Gleichheit, sondern nur eine sehr weitgehende Aehnlichkeit besteht, welche sich durch ein gleichartiges, aber etwas nach rechts oder links verschobenes Spektrum äussert. Der Betrag der Verschiebung für eine Methylgruppe ist äusserst gering, er wächst jedoch anscheinend mit der Zahl der Methylgruppen.

Die Beobachtungen über die Absorptionsspektren wässeriger Lösungen von Azofarbstoffen haben bisher noch nicht zur Auffindung einer Gesetzmässigkeit geführt.

In wie weit die Fluorescenz von Anthracenderivaten mit der Konstitution derselben zusammenhängt, hat Liebermann[1]) durch zahlreiche Beobachtungen festgestellt. Darnach fluoresciren diejenigen Derivate, in denen die beide Benzolreste verbindende Zweikohlenstoffgruppe die Konstitution $<\genfrac{}{}{0pt}{}{CM}{CM}>$ besitzt (wo M ein einwerthiges Element oder eine einwerthige Gruppe bedeutet), während diejenigen Derivate, in denen die Doppelketongruppe $<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>$ oder die ihr beim Phenylanthracen entsprechende Gruppe $<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)(C_6H_5)}{CO}>$ enthalten ist, keine Fluorescenz zeigen.

Vielseitige Verwendung der künstlichen organischen Farbstoffe.

Ein gefärbter Körper wird durch seine Verwendung zu einem Farbstoff. Die künstlichen organischen Farbstoffe können nun fast zu allen Zwecken benutzt werden, zu welchen Farbstoffe überhaupt dienen, ausgenommen natürlich in den Fällen, wo die Färbung bei starker Hitze vorgenommen werden muss, also nicht als Schmelzfarben bei der Herstellung farbiger Gläser, Thonwaaren etc. Man

[1]) Ber. (1880) 13, 913.

braucht sie daher vorzugsweise in der Garn- und Zeugfärberei, dann auch zum Färben von Holz, Stroh, Papier, Leder, Knochen, Federn, Steinnussknöpfen, Spirituslacken, Säften, zur Darstellung von Erdfarben, Dinten, farbigen Stiften, Kerzen etc.

Färberei und Zeugdruck.

Diese beiden Zweige der Technik beschäftigen sich damit, Farbstoffe auf Spinnfasern und die daraus gefertigten Gespinnste und Gewebe aufzutragen und zu befestigen, um sie in gefärbte Garne oder Gewebe umzuwandeln. Die Zeugdruckerei ist nur ein wichtiger Theil der Färberei im Allgemeinen, sie ist eine örtliche Färberei, bei welcher ein Gewebe nicht durchweg, sondern nur an bestimmten Stellen mit Farbe versehen werden soll. Was die Art des Färbens oder Druckens mit den künstlichen organischen Farbstoffen anbetrifft, so ist dieselbe von der Natur der Farbstoffe und der zu färbenden Fasern abhängig. Die Gesetze, welche bei den Operationen der Färberei obwalten, die Gründe, aus welchen die verschiedenen Farbstoffe überhaupt oder in bestimmten Nüancen färben, oder sich nur mit gewissen Arten von Fasern verbinden, sind uns so gut wie unbekannt. Es lassen sich jedoch einige Beziehungen, welche zwischen der Konstitution der Farbstoffe oder der Art der Fasern einerseits und dem Färbevermögen organischer Körper andererseits bestehen, nicht verkennen.

Nach O. N. Witt[1]) müssen bestimmte Gruppen in einem Körper vorkommen, um ihn, für Zwecke der Färberei zum Farbstoff zu machen. Er bezeichnet diejenigen Substanzen, welche fähig sind, gefärbte Körper resp. Farbstoffe zu liefern, als Chromogene. In diesen ist eine Gruppe, Chromophor genannt, vorhanden, welche durch Hinzutritt einer salzbildenden Gruppe das Chromogen zu einem Farbstoff macht. Ein solcher Chromophor ist nach Witt die Nitrogruppe. Sie vermag es, jeden Kohlenwasserstoff zum Chromogen umzugestalten. Ein Gleiches thun die Azo-, die Chinon- und einige andere Gruppen, deren Zahl indess nur klein ist. Das so erhaltene Chromogen wird aber erst gefärbt, resp. ein Farbstoff, sobald eine salzbildende Gruppe hinzutritt. Jedoch sind nicht alle salzbildenden Gruppen hierzu geeignet. Ungeeignet sind z. B. die Sulfogruppe: SO_3H, oder die Ammoniumhydroxydgruppe: $NH_3.OH$. Tritt jedoch in einen Nitrokörper oder eine Azoverbindung eine Amidogruppe: NH_2, oder eine Hydroxylgruppe: OH, ein, so entsteht aus dem Chromogen ein Farbstoff.

[1]) Ber. (1876) 9, 522; Chemikerzeitung (1880) 4, 422.

Witt stellte auch folgende Sätze auf:

1. Die Farbstoffnatur aromatischer Körper ist bedingt durch die gleichzeitige Anwesenheit einer farbstoffgebenden und einer salzbildenden Gruppe.

2. Der Chromophor äussert seinen farbstofferzeugenden Einfluss mehr in den salzartigen Verbindungen der Farbstoffe, als wenn dieselben in freiem Zustande sich befinden.

3. Von zwei im Uebrigen gleichgebauten Farbstoffen ist derjenige der bessere, dessen Salze beständiger sind.

In Bezug auf die salzbildenden Gruppen, welche in den Farbstoffen vorhanden sein müssen, damit sie in Lösung gehen und sich mit der Faser vereinigen können, theilt man die Farbstoffe auch bisweilen in saure, basische und neutrale oder indifferente ein. Unter den ersteren versteht man die Salze von Farbsäuren, unter den basischen die Salze von Farbbasen und unter den letzteren solche, welche, wie z. B. der Indigo, weder sauren noch basischen Charakter haben.

Die wichtigsten Spinnfasern[1]), welche gefärbt werden, sind Seide, Wolle, Baumwolle, Flachs (Leinenfaser), Hanf und Jute. Die beiden ersteren sind thierischen Ursprungs und stickstoffhaltig, die anderen stammen von Pflanzen, sind stickstofffrei und haben in reinem Zustande die Zusammensetzung der Cellulose.

Was nun das Färben der genannten Spinnfasern mit den künstlichen organischen Farbstoffen anbetrifft, so kann man im Allgemeinen sagen, dass Wolle und Seide (wie auch andere Thierstoffe, z. B. Federn, Horn) in ähnlicher Weise behandelt und mit denselben Farbstoffen versehen werden können, während man bei den Pflanzenfasern öfters andere Farbstoffe gebraucht und auch in ganz anderer Weise operirt.

Es giebt Farbstoffe, welche aus ihren Lösungen direkt von der Faser aufgenommen werden und sich mit der letzteren derart verbinden, dass sie beim Waschen nicht entfernt werden können. Derartige Farbstoffe bezeichnet man nach Bancroft als substantive. Hierzu gehören z. B. die Fuchsine und deren Derivate, welche in Bezug auf die thierischen Fasern sich als substantive Farbstoffe verhalten. Aller Wahrscheinlichkeit nach spielt hierbei die Faser die

---

[1]) Näheres vgl. Bolley, Die Spinnfasern etc. Braunschweig (Friedrich Vieweg u. Sohn); Bolley, Chemisch technische Untersuchungen, Leipzig (A. Felix); Pinchon, Zeitschr. f. analyt. Chemie (1874) **13**, 341; J. J. Hummel, The dyeing of textile fabrics (London, Paris, New York und Melbourne 1885); Fr. v. Höhnel, Beiträge zur technischen Rohstofflehre, Dingl. **240**, 388; (1882) **246**, 465; (1884) **251**, 273; Die Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe. Wien 1887 (Hartleben); Nölting u. Witt, Chemikerzeitung (1883) **2**, 17, 30.

Rolle einer Säure [1]), welche das betreffende Fuchsin etc. zerlegt und sich mit der Farbbase zu einer gefärbten salzartigen Verbindung vereinigt. In anderen Fällen, z. B. beim Färben von Wolle oder Seide mit sauren Azofarbstoffen, z. B. Ponceaux, verhält sich die Faser wie eine Base. Sie ist jedoch nicht im Stande, den Farbstoff ohne Weiteres zu zerlegen, sondern sie vereinigt sich nur dann mit der Farbsäure, wenn man die letztere durch eine starke Säure in Freiheit setzt. Man bedient sich hierzu der Schwefelsäure oder besser des die Faser weniger angreifenden sauren schwefelsauren Natrons, welches unter dem Namen Weinsteinpräparat in den Handel kommt. An Stelle dieses Salzes wendet man häufig Glaubersalz und Schwefelsäure an.

Dafür, dass bei dem Färben mit substantiven Farbstoffen die letzteren von der Faser nicht allein durch Flächenanziehung festgehalten werden, sondern mit Bestandtheilen der Wolle, Seide etc. eine chemische Verbindung eingehen, spricht der von Jacquemin angegebene Versuch, nach welchem Seide und Wolle einer mit Ammoniak entfärbten Fuchsinlösung den Farbstoff entziehen und sich roth färben.

In Bezug auf die genannten Farbstoffe verhalten sich Federn, Haare, Leder, Horn, Knochen, Eiweissstoffe ganz in derselben Weise, wie Wolle und Seide und werden entweder direkt oder auf Zusatz von Schwefelsäure bleibend gefärbt. Dagegen verbindet sich die Pflanzenfaser nicht ohne Weiteres mit diesen Farbstoffen, sondern muss zunächst durch Imprägnation mit fremden, sich mit Farbstoffen vereinigenden Stoffen präparirt werden, ehe sie der Ausfärbung unterzogen werden kann. Derartige Stoffe bezeichnet man als Beizen. Farbstoffe, welche sich nicht mit der Faser direkt, sondern erst nach der Beizung derselben vereinigen, nennt man adjektive Farbstoffe.

Wie aus dem Obigen hervorgeht, kann sich nun ein Farbstoff, z. B. das Fuchsin, gegen Wolle und Seide als substantiv, gegen

---

[1]) Vergl. H. Griesbach [Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie und für mikroskopische Technik (1886) 3, 358 bis 385] führt die Tinktion thierischer Gewebe darauf zurück, dass die letzteren den Farbstofflösungen gegenüber je nach ihrer Beschaffenheit die Rolle einer Base oder Säure spielen. Dagegen nimmt M. C. Dekhuyzen (Centralbl. f. d. med. Wissenschaften 1886, Nr. 51 und 52) bei der Mehrheit der Tinktionen nur die Bildung molekularer, also physikalischer Verbindungen an. Nach ihm ist die Tinktion ein besonderer Fall der Anziehung, welche gewisse feste Körper von schwammigem Bau und daher grosser absorbirender Oberfläche auf gelöste ausüben. Die organisirten quellbaren Körper theilen das Absorptionsvermögen mit anderen Celloïden (Schleim, Seide), aber auch mit Thierkohle und flockigen Niederschlägen *in statu nascendi*.

Baumwolle als adjektiv verhalten. Andererseits giebt es Farbstoffe, welche sich gerade in Bezug auf die Pflanzenfasern als substantive Farbstoffe erweisen, während sie für thierische Fasern weniger geeignet sind. Hierzu gehören in erster Linie die Azofarbstoffe aus Benzidin und dessen Homologen und Derivaten.

In den meisten Fällen gehen die Beizen mit den adjektiven Farbstoffen chemische Verbindungen ein, welche unlöslich sind und auf oder in den Zellen der Fasern haften.

Baumwolle wird öfters vor dem Färben mit basischen Farbstoffen durch Tannin, Sumach und andere Gerbsäure enthaltende Materialien gebeizt. Beim Färben entsteht dann auf der Faser das unlösliche gerbsaure Salz der Farbbase, z. B. gerbsaures Rosanilin. Häufiger wendet man jetzt Tannin in Kombination mit Brechweinstein oder Leim an, welche hiermit unlösliche, auf der Faser fest haftende Verbindungen eingehen, welche sich mit den Farbstoffen vereinigen. Aus diesem Grunde lässt sich Jute, deren Faser mit einer gerbsäureähnlichen Substanz imprägnirt ist, direkt mit Fuchsin und ähnlichen Substanzen färben.

Wie bereits oben erwähnt, fixiren die Eiweissstoffe die Farbstoffe in ganz analoger Weise, wie die thierischen Fasern. Man kann daher Pflanzenfasern mit einer dünnen Schicht von Albumin überziehen (animalisiren), wodurch sie die Eigenschaft erhalten, durch basische Farbstoffe gefärbt zu werden.

In anderen Fällen zieht man Baumwolle zunächst durch eine Lösung von Wasserglas, dann durch verdünnte Salzsäure, und erzeugt so auf der Faser Kieselsäure[1]), welche dann mit basischen Farbstoffen unlösliche Salze liefert. Dieses Verfahren wird heute aber kaum mehr angewendet.

Imprägnirt man die Pflanzenfaser mit Metallsalzen, welche mit Farbstoffen unlösliche gefärbte metallhaltige Verbindungen (Lacke) eingehen, so kann man durch nachheriges Behandeln mit derartigen Farbstoffen die betreffenden Lacke auf der Faser erzeugen. Hierauf beruht die Färberei mit Alizarin und anderen Anthracenfarben, welche auf der Faser als Eisen-, Thonerde-, Zinn- oder Chromlacke niedergeschlagen werden.

Bisweilen können Farbstoffe selbst als Beize für andere Farbstoffe dienen. Färbt man z. B. Baumwolle mit Chrysamin, so kann das letztere Methylenblau oder Fuchsin fixiren, welche beiden Farbstoffe sich nicht direkt mit Baumwolle verbinden.

Während die genannten Arten der Färberei wohl unzweifelhaft auf der chemischen Vereinigung der Fasern oder der Beizen mit

---

[1]) Reimann, Dingl. **196**, 530; Wagner's Jahresb. 1870, 630.

den Farbstoffen beruhen, ist die Färbung geschwefelter Wolle [1]) mit Methylgrün und einigen anderen Farbstoffen [2]) wohl nur auf eine Flächenanziehung zurückzuführen. Derartige Wolle wird in der Weise erhalten, dass man die Faser mit unterschwefligsaurem Natrium tränkt und dann durch Zusatz einer verdünnten Säure einen Niederschlag von fein zertheiltem Schwefel hervorbringt.

In den genannten Fällen handelt es sich immer darum, eine ungebeizte oder gebeizte Faser durch Eintauchen in Lösungen oder — z. B. bei der Färbung mit Alizarin — Suspensionen von Farbstoffen zu tingiren. Es giebt jedoch eine hiervon ganz verschiedene Art des Färbens, welche darin besteht, auf der Faser aus ungefärbten Substanzen den Farbstoff hervorzurufen. Derselbe wird dabei theilweise in den Zellen der Fasern entwickelt und bleibt daselbst auch nach dem Auswaschen haften. Zu derartigen Operationen gehört das Färben mit Anilinschwarz und Indigo. Im letzteren Falle wird die Pflanzenfaser zunächst mit der Lösung des farblosen löslichen Indigweiss imprägnirt, welches durch Oxydation an der Luft in das unlösliche Indigoblau übergeht (Küpenfärberei).

Um schöne und gleichförmige Färbungen zu erhalten, müssen sowohl die Faserstoffe, als auch die Farbstofflösungen in der gehörigen Weise vorbereitet sein und der Färbeprocess in richtiger Art vorgenommen werden. Es gehört dazu zunächst die Reinigung der Fasern event. ihre Präparirung mit Beizen, die Auflösung der Farbstoffe resp. Zubereitung der Druckfarbe und die sorgfältige Leitung des Färbe- oder Druckprocesses.

1. Vorbereitung der Seide [3]). Die Rohseide wird durch Abkochen mit Seifenlösung von dem Bast befreit, welcher die eigentliche Seidenfaser (Fibroin) umkleidet. Sie verliert dabei circa 20 bis 25 Proc. an Gewicht. Die so gereinigte Faser wird als entschälte oder degommirte Seide bezeichnet. Die bei dem Degommiren abfallende Seifenlösung (Bastseife, Sudseife, Abkochseife genannt) dient bei dem Färben der Seide.

Zur Darstellung eines Färbebades aus Bastseife wird die letztere mit der drei- bis zehnfachen Menge Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure oder Essigsäure versetzt, bis die Lösung deutlich sauer schmeckt (gebrochenes Seifenbad). Auf 1 Liter Abkochseifenbad wendet man ca. 20 g Essigsäure an.

Von Alkalien wird die Seide stark angegriffen, hingegen verträgt sie Säuren gut und erhält durch letztere einen „krachenden

[1]) M. Reimann, Ber. (1877) 10, 1958. — [2]) Vergl. Vaucher, Dingl. (1878) 230, 516. — [3]) Unter „Seide“ ist hier der Spinnfaden von Bombyx Mori L. verstanden. Zum Unterschiede von dieser „echten Seide“ werden die von anderen Spinnern erzeugten Seidearten auch als „wilde Seiden“ bezeichnet.

Griff", welcher gewünscht wird. Aus diesem Grunde zieht man die gefärbte und gewaschene Seide gewöhnlich noch durch ein schwaches Bad von Essigsäure oder besser Weinsäure oder Citronensäure (Avivage, aviviren).

2. Vorbereitung der Wolle. Die zu färbende Wolle muss vorher durch Waschen mit Soda und Seife entfettet sein. Zur weiteren Reinigung wird sie auch in eine verdünnte Ammoniaklösung ($^1/_2$- bis 1proc.) einen Tag lang eingelegt und hierauf mit kalkfreiem Wasser gespült. Diese Operation ist besonders bei geschwefelter Wolle, welche immer schweflige Säure zurückhält, nothwendig.

Der reine Wollfaden besteht grösstentheils aus Keratin. Dasselbe ist in Aetzalkalien löslich. Säuren werden von Wolle gut vertragen.

Für gewisse Zwecke, besonders für Druck, ist es erforderlich, die Wolle durch ein höchst verdünntes ($^1/_{10}$- bis 1procentiges) Chlorkalkbad und dann durch sehr verdünnte Salzsäure zu ziehen.

Schwefeln der Wolle. Um Wolle zu schwefeln, löst man auf 10 kg Wolle in einer Holzkufe 3 kg unterschwefligsaures Natron, versetzt mit 1 kg Salzsäure und $^1/_2$ kg Schwefelsäure, geht mit der Wolle bei 40 bis 50° ein und steigert die Temperatur allmählich bis zum Kochen. Nach $1^1/_2$ Stunden wird die Wolle herausgenommen, 3 bis 4 Stunden an der Luft liegen gelassen, gut gespült und schliesslich etwa $^1/_4$ Stunde in einem fünfprocentigen Seifenbade bei ca. 75° geseift. Statt der obigen Verhältnisse kann man auch 2 kg unterschwefligsaures Natrium, 1 kg Alaun und 500 g Schwefelsäure nehmen. Oder man imprägnirt zuerst die Wolle mit der Lösung von unterschwefligsaurem Natron und giebt sie dann nach dem Ausringen in ein zweites Bad, welches verdünnte Schwefelsäure enthält. Hierin lässt man sie mehrere Stunden liegen. Bei allen diesen Operationen sind Metallgefässe zu vermeiden.

3. Vorbereitung der Baumwolle. Wie bereits aus früheren Erörterungen hervorgeht, bedürfen die Pflanzenfasern, und also auch die von diesen am meisten zur Anwendung kommende Baumwolle für Färbereizwecke einer viel grösseren Vorbereitung, als die thierischen Fasern, weil letztere sich in den meisten Fällen ohne Weiteres mit den Farbstoffen zu vereinigen pflegen. Nur eine Klasse von Farbstoffen, nämlich die Azofarben aus dem Benzidin, lassen sich bereits ohne alle Beizen mit der Pflanzenfaser vereinigen; man wendet jedoch auch hier, um schönere und dauerhafte Färbungen zu erhalten, alkalische Seifenbäder an. Auch für das Safranin, Chrysoïdin und Phenylenbraun besitzen die Pflanzenfasern einige Anziehungskraft, aber bei diesen Substanzen empfiehlt es sich noch viel mehr, die Fasern vorher zu beizen.

Vor dem Färben muss die Baumwolle gut mit Sodalösung gekocht und für hellere, reine Farbentöne auch noch gebleicht werden.

Zu letzterem Zweck wird sie zunächst mit Sodalösung gekocht, dann durch ein Chlorkalkbad von 1° B., hierauf durch sehr verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure genommen und schliesslich sehr gut, resp. unter Zusatz von Soda oder unterschwefligsaurem Natron so lange ausgewaschen, bis sie vollständig säurefrei und chlorfrei geworden ist.

Von den am häufigsten angewendeten Beizen[1]) mögen die folgenden angeführt sein:

a) Tannin und Brechweinstein[2]). Auf 1 kg Baumwolle löst man 50 g Tannin in 5 Liter Wasser von 75° auf, zieht die Waare 3 bis 4 Stunden in dieser Lösung herum und lässt sie darin eine Zeit lang liegen. Hierauf wird sie ausgerungen und in eine Lösung von 25 g Brechweinstein in 5 Litern Wasser von 50° gebracht, etwa $1/2$ Stunde darin umhergezogen, ausgerungen, abgewaschen und kann nach dieser Behandlung zum Färben mit basischen Farbstoffen wie Fuchsin, Methylviolett etc. benutzt werden.

b) Türkischrothöl. Man trägt langsam während 12 Stunden 2500 g Schwefelsäure unter stetem Umrühren in 10 kg Ricinusöl, welches sich in einem irdenen Gefässe befindet, ein, indem man dafür Sorge trägt, dass die Temperatur nicht über 37° steigt. Hierauf lässt man 24 Stunden stehen und entfernt darauf durch dreimaliges Waschen mit einer zehnprocentigen Kochsalzlösung (aus 4 kg Kochsalz) den Ueberschuss der Schwefelsäure. Nach jedesmaligem Waschen lässt man sechs Stunden stehen. Das obenauf schwimmende Türkischrothöl wird von der Salzlösung getrennt. Das so erhaltene Produkt wird entweder direkt oder nach der Neutralisation mit Ammoniak oder Soda benutzt. Wird das mit Türkischrothöl getränkte Gewebe der Luft ausgesetzt, so geht das erstere durch Oxydation in Substanzen über, welche sich mit Farbstoffen vereinigen.

c) Essigsaure Thonerde. Diese Beize wird entweder aus Thonerdehydrat und Essigsäure oder aus Bleizucker und Alaun oder schwefelsaurer Thonerde dargestellt. Im ersteren Falle versetzt man eine Lösung von 1 Thl. Alaun in 2 Thln. heissem Wasser mit Salmiakgeist oder Sodalösung, wäscht den Niederschlag gut aus, presst ihn ab und trägt ihn in verdünnte Essigsäure ein. Man lässt das Gemenge, in welchem das Thonerdehydrat im Ueberschuss vorhanden sein muss, einige Tage an einem warmen Orte stehen und filtrirt sodann die erhaltene Lösung. Auf 100 Thle. Alaun kommen 84 Thle. Bleizucker zur Anwendung, von welchen jeder Bestandtheil in 120 Thln. heissem Wasser aufgelöst wird. Oder man löst etwa gleiche Theile schwefelsaure Thonerde und essigsaures Blei, jedes in der doppelten Menge Wasser, mischt beide und lässt das ausgefällte Bleisulfat absitzen.

Wird die Baumwollenfaser mit essigsaurer Thonerde getränkt, dann getrocknet und gedämpft, so verflüchtigt sich die Essigsäure, während die in Wasser unlösliche Thonerde zurückbleibt. Letztere verbindet sich mit einigen Farbstoffen zu gefärbten Lacken.

d) Zinnsolution. 5 Thle. granulirtes Zinn werden in einer Mischung von 18 Thln. Salzsäure, 6 Thln. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. und 6 Thln.

---

[1]) Ueber die Chemie der Beizen vergl. L. Liechti und W. Suida, Mittheilungen des technischen Gewerbemuseums in Wien (Sektion für Färberei, Druckerei, Bleicherei und Appretur); Fachzeitschrift für die chemische Seite der Textilindustrie, 1883, Heft 1, S. 3; Dingl. p. J. (1884) 251, 177. — [2]) An Stelle des Brechweinsteins findet auch häufig oxalsaures Antimonoxydkali Anwendung.

Wasser aufgelöst und durch Wasser auf ein bestimmtes specifisches Gewicht gestellt.

Das käufliche Zinnchlorid: $SnCl_4 + 5H_2O$ (Mol.-Gew. 350), bildet eine zerfliessliche, in Wasser leicht lösliche Salzmasse. Das Zinnchlorür oder Zinnsalz: $SnCl_2 + 2H_2O$ (Mol.-Gew. 225), ist bereits im ersten Bande S. 278 besprochen worden.

e) Chromoxyd. Zur Darstellung der neuerdings viel angewendeten Chrombeize hat Blondel[1]) folgendes Verfahren empfohlen, welches auf der Bildung eines Doppelnitrates von Calcium oder Magnesium mit Chromoxyd beruht. Zur Darstellung der Beize werden 2,95 kg Kaliumdichromat in 5 Liter Wasser und 3,5 kg Salpetersäure (von 36° B.) gelöst und durch Hinzufügen von 75 g Glycerin und 170 g Salpetersäure reducirt. Man lässt abkühlen, wobei sich etwa 2 kg Salpeter abscheiden, filtrirt, verdünnt die Waschwässer auf 40 bis 20° B. und neutralisirt vorsichtig mit 500 g kohlensaurem Kalk oder Magnesiumkarbonat.

4. Vorbereitung der Jute. Da die rohe Jute eine gewisse Menge Gerbsäure enthält, so kann sie schon direkt wie Wolle, resp. wie gebeizte Baumwolle gefärbt werden. Jedoch setzt man gewöhnlich beim Färben etwas Alaun zu.

Die rohe Jute wird bereits bei niederer Temperatur durch Säuren in lösliche Verbindungen übergeführt, bei höherer Temperatur entstehen braune, humusartige Stoffe und flüchtige, übel riechende Substanzen. Auch bereits durch Dämpfen wird die Jutefaser vollständig zerstört. Chlorkalk verwandelt sie in chlorhaltige Verbindungen, aus welchen beim Dämpfen Salzsäure entsteht, welche die Faser zersetzt. Um schädlich wirkende Körper zu entfernen, wird die rohe Jutefaser mit neutralem schwefligsaurem Natrium unter Druck gekocht, wodurch sie hell und geschmeidig wird. Einige bedienen sich zur Bleichung der Jutefaser des Kaliumpermanganats. Nach Cross[2]) verfährt man in folgender Weise. Die Gespinnste oder gewebten Stoffe werden zuerst mit einer Lösung von Wasserglas, Soda oder Borax bei 70 bis 80° gewaschen, dann in eine Lösung von unterchlorigsaurem Natrium gebracht, welche 0,7 bis 1 Proc. wirksames Chlor enthält. Durch einen geringen Ueberschuss von Soda verhindert man vollständig die Bildung gechlorter Produkte in der Faser. Nach gutem Spülen werden die Stoffe in kalte, sehr verdünnte Salzsäure, welche eine kleine Menge schwefliger Säure enthält, gebracht, um Eisensalze und basische Verbindungen zu entfernen, welche später unter dem Einfluss von Oxydationsmitteln eine Missfärbung der Faser veranlassen können. Nach dieser Behandlung zeigen die Stoffe eine blasse Crêmefarbe und ein schönes, weiches und glänzendes Aussehen. Sollen sie gefärbt werden, so können sie

---

[1]) Vergl. Referat von Witt, Dingl. (1887) **264**, 290 ff. — [2]) Wagner's Jahresber. 1882, 963.

nach gründlichem Spülen sofort in das Färbebad kommen. Die zum Druck bestimmten Gewebe werden dagegen noch in ein Bad von Natriumbisulfit gebracht, welches 1 bis 2 Proc. schweflige Säure enthält. Die Stoffe bleiben 2 bis 3 Stunden darin und werden dann auf Dampfcylindern getrocknet. Hierbei entweicht schweflige Säure, und die Gewebe sind nach dem Trocknen gleichmässig mit Natriumsulfit getränkt, welches später die oxydirende, zerstörende Wirkung des Dämpfens auf die Faser verhindert, ohne die Entwickelung der aufgedruckten Farben zu beeinträchtigen. Ausserdem wird die Weisse der Gewebe durch die Behandlung mit Natriumbisulfit noch erhöht. Der Gewichtsverlust des Materials braucht 7 bis 8 Proc. nicht zu übersteigen, bei einer Verminderung der Zugfestigkeit um etwa 10 Proc.

5. Vorbereitung von Hanf. Der Hanf wird mit wenig kochend heisser Sodalösung gebrüht, dann gut ausgewaschen und für basische Farbstoffe (Fuchsin, Violett etc.) mit 2 Proc. Tannin etwa 1 bis 2 Stunden gebeizt. Man färbt dann aus kaltem Bade mit den genannten Farbstoffen aus. Ponceaux werden bei ca. 75° mit 10 Proc. Alaun ausgefärbt.

6. Vorbereitung von Chinagras[1]). Da das rohe Chinagras wegen seines grossen Gehaltes an Pektinstoffen einen Röstprocess, wie er für Hanf und Flachs zur Anwendung kommt, nicht aushält, so wird zunächst der Rindenbast mit mechanischen Mitteln von den holzigen Bestandtheilen getrennt. Hierauf wird die Faser 24 Stunden in warmem Wasser eingeweicht und sodann mit Natronlauge von 2 bis 3° B. gekocht. Zum Färben muss die Faser wie Baumwolle gebeizt werden, und bietet diese Operation hier deshalb grössere Schwierigkeiten, weil es sich bei dem Chinagras darum handelt, die ihm eigenthümlichen und ausgezeichneten Eigenschaften des Glanzes, der Geschmeidigkeit und Festigkeit zu erhalten und man daher nicht Beizen anwenden darf, durch welche der Charakter der Faser wesentlich verändert wird.

Auflösung der Farbstoffe.

Von den künstlichen organischen Farbstoffen sind einige nur in Wasser löslich (wasserlöslich), wie z. B. die Ponceaux, Alkaliblau und Wasserblau, also die Salze von Sulfosäuren, andere werden nur von Alkohol aufgenommen (spritlöslich), wie z. B. das Anilinblau und einige die Sulfogruppe nicht enthaltende Azokörper. Endlich giebt es zahlreiche Farbstoffe, welche sowohl in Wasser als auch in Alkohol löslich sind, wie Fuchsin und dessen Derivate, die Eosine,

[1]) A. Renard, Traité des matières colorantes, du blanchiment et de la teinture du coton. Paris (J. Baudry) 1883. Dingl. (1883) 251, 135.

Aurantia, Pikrinsäure, Chrysoïdin, Vesuvin, Malachitgrün, Safranin und Methylenblau.

Die Menge des Lösungsmittels richtet sich selbstverständlich nach der Art des Farbstoffs und der zu erzielenden Farbe.

Man fertigt sich zunächst eine koncentrirte Farblösung an, welche man vor dem Einbringen der Waare in das Bad giesst. Zur Lösung wendet man kochendes, möglichst kalkfreies, event. vorher durch Soda gereinigtes oder bei basischen Farbstoffen mit Essigsäure, bei sauren mit Soda versetztes Wasser an, und übergiesst damit zunächst unter stetem Umrühren die abgewogene Menge des Farbstoffs. Azofarbstoffe lösen sich meistens schon in der zwanzigfachen Menge kochenden Wassers, bei Fuchsin, Methylviolett wendet man die 100- bis 500fache Menge an.

Die Lösungen in Alkohol, wovon 10 bis 100 Theile auf 1 Theil Farbstoff erforderlich sind, werden am besten in geschlossenen kupfernen oder emaillirten eisernen Kesseln, welche im Wasserbade oder Dampfbade erhitzt werden, vorgenommen. Der Alkohol muss möglichst rein und besonders frei von Aldehyd sein.

Die wässerigen oder alkoholischen Lösungen müssen völlig klar sein, anderenfalls sind sie — am besten kurz vor dem Gebrauche — durch Filz oder Papier zu filtriren.

Färben der Fasern.

Seide wird aus neutraler oder angesäuerter Lösung gefärbt, gewöhnlich unter Zusatz von Bastseife oder Marseiller Seife. Man geht mit der Waare in das heisse Bad ein und steigert die Temperatur des letzteren bis zum Kochen. Nach dem Färben und Waschen wird in sehr verdünnter (1:2000) Schwefelsäure, Weinsäure oder Essigsäure avivirt.

Wolle färbt man in kochender, wässeriger Lösung mit basischen Farbstoffen ohne Beize, mit sauren unter Zusatz von Schwefelsäure oder 10 Proc. Glaubersalz und 5 Proc. Schwefelsäure oder Weinsteinpräparat.

Baumwolle wird in den meisten Fällen vorher gebeizt und dann aus kaltem oder lauwarmem Bade gefärbt. Die Benzidinazofarbstoffe werden aus kochender Lösung unter Zusatz von Seife auf die Faser gebracht. Einige Ponceaux färbt man mit Alaun auf Baumwolle.

Flachs, Hanf und Chinagras werden wie Baumwolle behandelt.

Jute und Manilahanf lassen sich ohne Beize färben. Man setzt jedoch häufig Alaun zu oder beizt sie wie Baumwolle.

Die verschiedene Behandlung von Seide, Wolle und Baumwolle bei Anwendung derselben Farbstoffe geht aus der folgenden Tabelle hervor.

Farbstoff	Seide	Wolle	Baumwolle
Fuchsin Methylviolett Phosphin Safranin Chrysoïdin Bismarckbraun	im Bastseifenbade färben	direkt	mit Tannin und Brechweinstein beizen
Säurefuchsin Naphtolgelb S Säuregrün Säuregelb	im gebrochenen Seifenbade	mit Schwefelsäure oder Weinsteinpräparat	nicht
Alkaliblau	mit Seife lauwarm behandeln, dann mit Säure entwickeln	mit Borax vorfärben, dann mit Säure entwickeln	nicht gefärbt
Blau spirituslöslich	im gebrochenen Seifenbade	mit Alaun und Chlorzinn	das Garn vorher seifen, trocknen, mit etwas essigsaurer Thonerde (4° B.) ausfärben)
Methylgrün	im Seifenbade, mit Essigsäure aviviren	auf geschwefelter Wolle	Tannin und Brechweinstein
Kongo, Benzopurpurin, Chrysamin, Benzoazurin	mit phosphorsaurem Natron färben	mit phosphorsaurem Natron färben	in alkalischem Seifenbade
Azofarbstoffe vom Charakter der Ponceaux	im gebrochenen Seifenbade	mit Schwefelsäure oder Weinsteinpräparat	mit Alaun oder essigsaurer Thonerde und Chlorzinn
Wasserblaus Nigrosin	im gebrochenen Seifenbade	mit Schwefelsäure oder Weinsteinpräparat	mit Tannin und Brechweinstein und kochend heiss mit Alaun
Eosine	mit Essigsäure	mit Essigsäure	mit Seife, dann getrocknet und mit salpetersaurem Blei ausgefärbt

In der Zeugdruckerei[1]) werden die Farbstofflösungen mit einem Verdickungsmittel (Stärkekleister, Traganthgummi) und nöthigenfalls mit einem Mordant gemischt auf die Faser mit Hülfe von Druckformen aufgedruckt.

Für Gummiwasser werden 500 bis 750 g Gummi arabicum in 1 Liter Wasser aufgelöst.

Traganthschleim wird erhalten, indem man 5 Thle. Traganth mit 100 Thln. Wasser anrührt und das Gemenge unter Umrühren erhitzt, bis ein gleichförmiger Brei entstanden ist.

Nach dem Aufdruck erfolgt gewöhnlich das Dämpfen des bedruckten Zeuges, wodurch der Farbstoff und die Beize in die Faser eindringen und sich so fest mit derselben vereinigen, dass die Farbe durch darauf folgendes Spülen oder Seifen nicht mehr abgeht. In vielen Fällen geht dabei die Beize in eine unlösliche Verbindung über, welche fest auf der Faser sitzt und gleichzeitig sich mit dem Farbstoff zu einem Lack vereinigt hat. Bei der Herstellung der Albuminfarben wird das anfangs lösliche Albumin durch den Dämpfprocess koagulirt und hält nun in diesem Zustande Farbstoff und Faser zusammen[2]).

Färben des Leders[3]).

Für die Färberei thierischer Häute eignen sich im Wesentlichen dieselben Farbstoffe, welche zum Färben der thierischen Fasern benutzt werden, als Eosine, Fuchsin, Methylviolett, Malachitgrün, Säuregrün, Chinolingelb, Ponceaux, Nigrosin, ausserdem aber auch Farbstoffe, welche speciell in der Baumwollfärberei benutzt werden, wie Phosphin und Methylenblau. Dabei sei darauf hingewiesen, dass die auf Leder erzielten Nüancen nicht immer mit denjenigen übereinstimmen, welche mit denselben Farbstoffen auf den Faserstoffen erhalten werden.

Vor dem Färben müssen die Lederstücke sehr sorgfältig gereinigt werden. Das Färben geschieht durch Eintauchen in eine Farblösung oder durch Aufstreichen der letzteren mit Bürsten. Im letzteren

---

[1]) Ueber Zeugdruck vergl. folgende Werke: J. Persoz, Traité théorique et pratique de l'impression des Tissus 1—4. Paris (Victor Masson) 1846; Lauber, Handbuch des Zeugdrucks (im Erscheinen); G. Stein, Die Bleicherei, Druckerei, Färberei und Appretur der baumwollenen Gewebe. Braunschweig (Fr. Vieweg u. Sohn) 1883; J. J. Hummel, The dyeing of textile fabrics. London, Paris, New York and Melbourne 1885. — [2]) Vergl. R. Meyer, Ber. (1883) 16, 455. — [3]) Vergl. die von W. Eitner in Wien redigirte Zeitschrift „Der Gerber"; ferner besonders den Artikel: Die Anilinfarben in ihrer Verwendung zur Lederfärberei von Dr. E. Simon in der Gerberzeitung, Jahrgang 1884, Nr. 2 u. ff.

Falle werden sowohl wässerige als auch spirituöse Lösungen, resp. Lacklösungen, angewendet.

Färben der Federn[1]) und Haare.

Vor dem Färben und event. vor dem Bleichen werden die Federn und Haare einer Reinigung durch lauwarmes Sodawasser (1:120) unterzogen, um sie von allen Fetttheilen zu befreien. Zum Färben eignen sich alle für Wolle brauchbaren neutralen Farbstoffe, welche man auch in derselben Weise wie bei dieser Faser anwendet.

Färben von Horn, Knochen, Elfenbein und Steinnüssen.

Die genannten Materialien werden gewöhnlich nach der nöthigen Reinigung durch Einlegen in die betreffenden Farblösungen oder Ueberstreichen gefärbt.

Färben von Stroh.

Vor dem Färben muss das Stroh zunächst gut durch Einlegen in Ammoniak- oder Sodalösung von Fett gereinigt werden. Gewöhnlich wird es auch noch vorher gebleicht. Letzteres geschieht mit schwefliger Säure.

Färben von Holz, Gräsern, Blumen, Moos etc.

Die Färbung geschieht bei Holz etc. durch Einlegen der zu färbenden Gegenstände in die Lösungen oder Ueberstreichen oder Hineindrücken der färbenden Flüssigkeit. Man verwendet besonders Fuchsin, Methylviolett, Malachitgrün, Anilinblau.

Papierfärberei.

Die künstlichen organischen Farbstoffe finden eine sehr ausgedehnte Anwendung in der Papierfärberei wegen der schönen und klaren Töne, welche sie liefern und wegen der Einfachheit der Färbemethoden. Man färbt das Papier entweder durch Eintauchen in die Farblösung resp. Bestreichen mit der Auflösung oder mit gefärbten Lacken (Färben im Blatt) oder durch Zusatz des Farbstoffs zu der Papiermasse im Holländer (Färben im Zeug). Ausserdem kann das Papier auch wie ein Gewebe an einzelnen Stellen mit Farben bedruckt werden, z. B. bei der Herstellung von Tapeten.

---

[1]) R. Stiegler, Das Färben und Waschen der Schmuckfedern und Strohgeflechte etc. Weimar (Bernhard Friedrich Voigt) 1886.

Färben von Seifen.

Man benutzt hierzu Farbstoffe, welche in Alkalien löslich sind und dadurch nicht verändert werden.

Verwendung von künstlichen organischen Farbstoffen für farbige Lacke[1]).

Für die Herstellung bunter Papiere, Tapetendruck, Buchdruck, Steindruck und für die Dekorationsmalerei werden sehr grosse Mengen von künstlichen Farbstoffen zu sogenannten Lackfarben verarbeitet.

Die Lackfarben werden stets in der Weise erhalten, dass man die zur Anwendung kommenden Farbstoffe auf einer Grundlage (Untergrund, Farbenträger, Substrat) niederschlägt. Diese Grundlagen sind Körper von sehr feiner Vertheilung, wie Stärke, Kaolin, Kreide, Gyps, Schwerspath, Blanc fixe, Mennige oder Bleisulfat.

In einigen Fällen wird die Lösung des Farbstoffs einfach mit dem Farbenträger zusammengerührt, wobei der letztere in Folge von Flächenanziehung die Farbe festhält. Meistens wird jedoch der Farbstoff nach dem Zusammenrühren mit der Grundlage durch Zusatz eines Fällungsmittels als unlöslicher Niederschlag abgeschieden, welcher nun mit dem Substrat zusammen eine einheitliche, gefärbte Masse bildet. Oder die Grundlage wird erst in der Lösung des Farbstoffs niedergeschlagen und zwar durch dasselbe Fällungsmittel, welches gleichzeitig mit dem Farbstoff einen unlöslichen Niederschlag bildet.

Die wichtigste Grundlage für die in der Dekorationsmalerei benutzten Farblacke ist der fein gemahlene Schwerspath. Weniger wird Gyps und Kaolin benutzt. Gyps dient bei der Imitation von Zinkgrünen. Auf Kaolin werden besonders die Neutralfarbstoffe, wie Malachitgrün, Fuchsin und Methylviolett, sowie Eosine, niedergeschlagen.

Für rothe Farben (aus Eosin) wird ausser der Mennige bisweilen auch der ausgesüsste Kammerschlamm der Schwefelsäurefabriken, welcher aus Bleisulfat besteht, verwendet.

Für Tapetenfarben dient in erster Linie das aus Chlorbarium und Schwefelsäure erhaltene Blanc fixe als Untergrund, welches alle übrigen an Deckkraft übertrifft. Kaolin spielt eine untergeordnete Rolle. Von grosser Wichtigkeit für die Tapeten- und

---

[1]) Vergl. besonders Carl Otto Weber, Chemisch-technischer Centralanzeiger, (1885) 4, 1, 17, 44; (1886) 4, 421, 433, 461.

Buntpapierfarben aus Azofarbstoffen ist jedoch die Thonerde, welche als Hydrat gleichzeitig aus ihrer Lösung mit dem Farbstoff niedergeschlagen wird. Man bedient sich zur Erzeugung des Thonerdeniederschlages des Thonerdenatrons und versetzt dasselbe mit salzsaurer Thonerde. Man verwendet auf 1 Thl. Thonerdenatron 4,3 Thle. einer Lösung von salzsaurer Thonerde von 14° B. Von gleicher Bedeutung wie die Thonerde ist der kohlensaure Baryt, welcher in der mit Soda versetzten Farblösung aus Chlorbarium erzeugt wird und zugleich mit dem Barytsalz des Farbstoffs niederfällt. Auch zu dergleichen Lacken dienen meistens Azofarbstoffe.

Die Grundlagen für den Buch- und Steindruck müssen naturgemäss einen hohen Grad an Feinheit und Deckkraft besitzen. Man bedient sich dazu in erster Linie des Thonerdehydrates, welches man durch Fällen einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde mit Soda, Filtriren, Auswaschen und Pressen darstellt. Ausserdem kommen zur Anwendung feinste Weizenstärke, Kaolin, kohlensaurer Kalk (aus Chlorcalcium und Soda), kohlensaurer Baryt, Blanc fixe und für die sogenannten „imitirten Zinnober“ auch Orange-Mennige.

Die Herstellung der imitirten Zinnober geschieht in der Weise, dass man auf Orange-Mennige als Grundlage einen Eosinbleilack aus Eosin und Bleizucker niederschlägt. Man verfährt dabei nach Weber in der Art, dass man das zur Verwendung bestimmte Eosin in seiner 10- bis 15fachen Menge heissen Wassers unter Zusatz von 3 bis 4 Proc. Krystallsoda auflöst. In diese Lösung rührt man nun langsam die Mennige ein, indem man darauf achtet, dass dieselbe sich nicht am Boden des Gefässes festsetzt. Hierauf setzt man unter starkem Umrühren die koncentrirte, wässerige Bleizuckerlösung hinzu. Dabei schlägt sich der Eosinbleilack auf der Mennige nieder, während die Lösung fast farblos wird. Der Niederschlag wird gepresst, in Stücke geschnitten und bei 40 bis 45° getrocknet.

Als geeignete Verhältnisse werden von Weber empfohlen:

	I.	II.	III.	IV.
Mennige (orange)	20	20	20	20
Eosin	1,6	1,0	0,6	0,35
Soda, krystallisirte	0,04	0,025	0,02	0,01
Bleizucker	4,00	2,75	1,75	1,00

Um blaustichige Zinnober zu erhalten, kann man entweder von blaustichigen Eosinen ausgehen, oder die Soda zur Hälfte durch Aetznatron ersetzen, oder die Orange-Mennige mit mehr oder weniger von einem fein gemahlenen weissen Körper, wie Gyps, Kaolin oder Stärke, vermischen. Im letzteren Falle darf die Temperatur der Eosinlösungen und des Bleizuckers höchstens 40° betragen, auch ist der Ersatz der Soda durch Aetznatron ausgeschlossen.

Weber giebt folgende Vorschriften für Zinnoberersatz, bei welchen Stärke zur Anwendung kommt.

	I.	II.	III.	IV
Mennige	25	25	25	25
Stärke	3	2,5	1,75	0,5
Eosin	2	1,6	1,00	0,6
Soda, krystallisirte	0,05	0,04	0,03	0,02
Bleizucker	4,5	4	3	1,25

Die Nüance der mit blaustichigen Eosinen erzielten Farblacke steigert sich von Roth nach Blau zu in der Reihenfolge: Erythrosin, Cyanosin, Rose bengale und Phloxin.

Oefters wird auch ein Gemenge von Eosin mit einem der hier genannten Farbstoffe angewendet. Empfohlen werden folgende Vorschriften:

	I.	II.	III.	IV.
Mennige	25	25	25	25
Stärke	3	2,5	1,75	0,5
Eosin	1,35	1,0	0,7	0,4
Cyanosin	0,40	—	0,2	—
Rose bengale	—	0,40	—	0,15
Soda	0,05	0,04	0,03	0,02
Bleizucker	4,5	4	3	1,25

Zur Darstellung von „ordinären imitirten Zinnobern“ für die Dekorationsmalerei wendet man gewöhnliche Mennige an; an Stelle der Weizenstärke nimmt man Kaolin oder Gyps oder fein gemahlenen Schwerspath. Auch ersetzt man das Eosin durch Azofarbstoffe, welche man auf Mennige und Schwerspath als Grundlage mit Chlorbarium niederschlägt.

Von den künstlichen organischen Farbstoffen werden die gelben, blauen, braunen oder grauen fast gar nicht für die Lackfarben verwendet, weil man für diese Nüancen sich der billigeren Erd- und Mineralfarben zu bedienen pflegt. Sehr viel verwendet werden jedoch rothe, violette, grüne und blaugrüne Farbstoffe, wie z. B. Malachitgrün, Methylviolett, Fuchsin, Korallin und besonders einige Azofarbstoffe.

Die genannten basischen Farbstoffe der Triphenylmethanreihe werden zwar schon theilweise von mineralischen Grundlagen wie Kaolin zurückgehalten; um jedoch echte Lacke hervorzubringen, fällt man sie mit Tannin (80 Proc. von dem Farbstoff) aus und setzt gleichzeitig Soda (25 Proc. von dem Tannin) hinzu, um die freie Säure zu neutralisiren.

Weber empfiehlt folgende Verhältnisse für einen violetten Lack:

	I.	II.	III.	IV.
Schwerspath	100	100	100	100
Methylviolett	0,6	1,5	2,75	5
Tannin	0,48	1,2	2,2	4
Soda, krystallisirte	0,12	0,3	0,55	0,8

Korallin wird mit Soda versetzt und mit Chlorbarium ausgefällt, wobei sich das Barytsalz des Farbstoffs auf kohlensaurem Baryt abscheidet.

Von den Azofarbstoffen sind diejenigen für die Fabrikation von Lackfarben geeignet, welche durch Chlorbarium, Alaun oder salzsaure Thonerde so gefällt werden, dass die überstehende Flüssigkeit nur noch schwach gefärbt ist.

Die bei der Erzeugung von Lackfarben aus Azofarbstoffen üblichen Methoden sind nach Weber folgende:

1. Chlorbarium allein. Man rührt die Grundlage in die Lösung des Farbstoffs ein und fällt letzteren mit Chlorbarium aus.

2. Chlorbarium und Soda, wobei das Barytsalz gleichzeitig mit kohlensaurem Baryt ausfällt, kommt nur zur Anwendung, wenn das Barytsalz der Farbstoffsäure einen sehr voluminösen, gallertartigen, aber keinen dichten, körnigen Niederschlag bildet.

3. Chlorbarium und Thonerde-natron. Man rührt die Grundlage in das Gemisch der Lösungen des Farbstoffs und Thonerde-natrons ein und versetzt mit Chlorbarium.

Man bedient sich z. B. folgender Vorschriften, von welchen I. für trockene Malerfarben, II. für Tapetendruck und III. für Buntpapier gilt.

	I.	II.	III.
Schwerspath	100	—	—
Blanc fixe	—	100	20
Azofarbstoff	10	15	15
Thonerdenatron (70proc.)	7,5	11,25	11,25
Chlorbarium	15	22,5	22,5

4. Thonerdenatron und schwefelsaure Magnesia, wobei die letztere das Chlorbarium in der Methode 3. vertritt.

5. Thonerdenatron und salzsaure Thonerde, dient besonders zur Darstellung von orange- und scharlach-rothen Lacken für bunte Papiere. Die Lösungen des Thonerdenatrons und des Azofarbstoffs werden gemengt und hierauf unter 30° mit salzsaurer Thonerde versetzt. Von derselben nimmt man 13 Thle. (von 14° B.) auf 3 Thle. Thonerdenatron. Man muss darauf achten, dass man bei dem Zusatz der Lösung von salzsaurer Thonerde zu der alkalische Reaktion zeigenden Thonerdenatronlösung die Neutralitätsgrenze nicht überschreitet, damit kein basisches Thonerdesalz ausfällt.

Gefärbte Firnisse.

Zur Darstellung von Glanz- oder Brillantlacken werden in Alkohol lösliche Anilinfarben, wie Fuchsin, Methylviolett, spritlösliche Nitrofarbstoffe und Azofarbstoffe, Chinophtalon etc., in Spirituslacken aufgelöst.

Farbige Dinten und Säfte.

Da einige der künstlichen organischen Farbstoffe sehr ausgiebig sind und in wässerigen Lösungen nicht schimmeln, so eignen sie sich zur Fabrikation von Dinten.

Im Allgemeinen wendet man auf 3 Thle. Farbstoff 5 Thle. arabischen Gummi und 150 Thle. Wasser an und versetzt bei Copirdinten noch mit Glycerin. Für violette Dinte ist Methylviolett, für rothe Eosin geeignet, eine grüne Dinte kann man aus Malachitgrün erhalten.

Zur Bereitung von Stempeldinte wird empfohlen, 3 Thle. Farbstoff mit 44 Thln. Weingeist von 50 Proc. und 33 Thln. Glycerin zu mischen.

Die Dintenstifte wurden 1874 von E. Jacobsen[1]) zuerst dargestellt und von L. v. Faber (Franz. Pat. v. 26. December 1874) in den Handel gebracht.

Zu Stiften von vier verschiedenen Härtegraden werden die Materialien Anilinfarbstoff, Graphit und Kaolin nach folgenden Verhältnissen gemischt:

1. Sehr weich	50	Thle.	Farbstoff,	37,5	Thle.	Graphit	und	12,5	Thle.	Kaolin
2. Weich . . .	46	„	„	34	„	„	„	24	„	„
3. Hart . . .	30	„	„	30	„	„	„	40	„	„
4. Sehr hart .	25	„	„	25	„	„	„	50	„	„

Die Bestandtheile werden sehr sorgfältig zusammengerieben und gemengt; dann wird die Masse mit Wasser zu einem gleichmässigen Brei angerührt, welcher durch eine durchlöcherte Platte gepresst und so in Stäbchen von bestimmter Dicke und Länge verwandelt wird. Diese Stäbchen werden wie gewöhnlich getrocknet und erhalten dabei die genügende Konsistenz.

Färben von Wachs, Stearinsäure, Paraffin, Cerosin.

Um diese Substanzen zu färben, werden dieselben zum Schmelzen erhitzt und dann mit so viel Farbstoff versetzt, bis eine Probe nach dem Erkalten die gewünschte Nüance giebt. Diejenigen Farbstoffe, welche hierbei zur Verwendung kommen, müssen selbstverständlich in den geschmolzenen Materialien der genannten Art löslich sein. Natronsalze von Sulfosäure sind daher zu diesem Zweck nicht geeignet, wohl aber spritlösliche Azokörper, Chinophtalon, Fuchsin.

Bei der Anwendung von Stearinsäure kann man sich der Basen der basischen Farbstoffe bedienen, wobei deren stearinsaure Salze (sog. Fettfarben) entstehen.

Färben von Fetten, Oelen.

Zu diesem Zwecke eignen sich wesentlich auch die soeben genannten Farbstoffe.

---

[1]) Wagner's Jahresb. 1875, 998.

Verwendung von künstlichen Farbstoffen zu photographischen Zwecken[1]).

Die gewöhnlichen photographischen Platten, welche also wesentlich Jodsilber mit etwas Bromsilber enthalten, sind besonders empfindlich für die violetten und blauen Farben des Spektrums. Während die Empfindlichkeit für Roth, Gelb und Grün minimal ist und für Hellblau nur unbedeutend, steigt sie plötzlich rapid bei der Linie *G*, um von dort an allmählich bis Ultraviolett abzufallen. Aus diesem Grunde ist es erklärlich, dass die Farben von der Photographie in ganz abnormer Weise wiedergegeben werden, indem nämlich die violetten und blauen Farben wie Weiss, die grünen, gelben und rothen wie Schwarz wirken. Es steht nun aber die Lichtempfindlichkeit der Platten in engem Zusammenhange mit ihrer Fähigkeit, Licht zu absorbiren. Brom- und Jodsilber verschlucken gerade die blauen und violetten Strahlen und sind daher für diese empfindlich. Und dieses Princip gilt ganz allgemein. Man kann daher die Platten durch Zusatz von Substanzen, welche eine bestimmte Farbe absorbiren, welche also in dem Spektralapparat eine bestimmte Absorptionslinie zeigt, gerade für diese Farbe leicht empfindlich machen, wodurch man erreicht, dass bei der Photographie farbiger Gegenstände ausser Violett und Blau auch die übrigen Farben in ihrem richtigen Verhältniss zur Geltung kommen. Besonders geeignet sind für diesen Zweck die Farbstoffe der Eosinreihe, Chinolinroth und Cyanin, also gerade diejenigen Substanzen, welche sehr schnell durch das Licht Zersetzung erleiden. Vogel bezeichnet derartige Körper als optische Sensibilatoren. Dagegen erweisen sich lichtechte Farbstoffe als nicht sensibel und daher für die Photographie unbrauchbar.

Die Anwendung des Chinolinroths als Sensibilator wurde H. W. Vogel durch das deutsche Patent Nr. 39779 (vom 16. Mai 1886 ab) geschützt.

Dieses Patent lautet: Anwendung der nach dem Verfahren des Patentes Nr. 19306 hergestellten rothen oder violetten Farbstoffe als optische Sensibilatoren für farbenempfindliche photographische Emulsionen und dergleichen.

Im Jahre 1873 machte ich die Entdeckung, dass Silberhaloidsalze, die für grünes, gelbes und rothes Licht wenig oder nicht empfindlich sind, dafür empfindlich gemacht werden können, durch Zusatz von Stoffen, welche betreffendes farbiges Licht absorbiren[2]). Als solche lichtabsorbirenden Stoffe erkannte ich zunächst Korallin und Methylrosanilinpikrat, ferner Cyanin[3]),

---

[1]) H. W. Vogel, Ber. (1884) 17, 1196; Verh. des Vereins zur Bef. des Gewerbefl. Sitzung vom 5. Mai 1884; Lehrbuch der Photographie. Sitzungsberichte der königl. preuss. Akademie der Wissenschaften (1886) 51, 1205. — [2]) Ber. (1873) 6, 1305. — [3]) Ber. (1875) 8, 1635.

Fuchsin, Naphtalinroth, Aldehydgrün, Methylviolett etc. Diese Versuche sind später ausser von mir, von Waterhouse, Becquerel, Ducosdu, Hauron, Eder, Schumann und Anderen weiter geführt worden und eine grosse Zahl farbiges Licht absorbirender Farbstoffe erkannt worden, welche für betreffendes Licht auch photographisch sensibilisiren. Ich nannte diese Körper optische Sensibilisatoren. Die Entdeckung derselben führte zu den neuen farbenempfindlichen photographischen Verfahren.

Das erste farbenempfindliche Kollodiumverfahren wurde von mir 1884 veröffentlicht (photogr. Mittheilung, Maiheft I und II, 1884), später machte ich erfolgreiche Versuche zur Herstellung farbenempfindlicher Gelatineplatten. Hierbei suchte ich die auffällige Thatsache zu erklären, dass keineswegs alle Farbstoffe für das von ihnen absorbirte farbige Licht photographisch sensibilisiren.

So ist z. B. Cyanin ein ausgezeichneter Sensibilisator für gelbrothes Licht, Indigo dagegen, welches ebenfalls gelbrothes Licht absorbirt, sensibilisirt gar nicht. (Ich wies darauf schon 1875 hin, a. a. O.) Der Unterschied in der Stärke der Absorption erklärt diese Differenz nicht in genügender Weise.

Ich habe nunmehr als die Hauptursache dieser Unterschiede die verschiedene Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe selbst erkannt und experimentell durch vergleichende Untersuchungen verschiedene Farbstoffe festgestellt.

Je leichter ein Farbstoff verschiesst, d. h., je schneller er durch das Licht selbst chemisch verändert wird, desto besser sensibilisirt er Silbersalze für das von ihm absorbirte Licht. Dieses Princip ist bisher noch nicht erkannt und auch noch nicht veröffentlicht worden.

An der Hand dieses Gesetzes ist es nun nicht mehr schwer, den Werth irgend eines noch ungeprüften Farbstoffes als optischer Sensibilisator zu erkennen. Man hat nur nöthig, denselben auf Lichtempfindlichkeit zu prüfen, d. h. ihn inkorporirt in Papier oder Gelatine oder Lack oder Kollodium, dem Sonnenlicht unter einem durchbrochenen Schirm auszusetzen, am besten zugleich mit einem anderen bereits geprüften Farbstoff, z. B. Cyanin, oder Eosin und die Schnelligkeit seiner Verbleichung zu konstatiren. So ist Chinolinblau (Cyanin) einer der am leichtesten vom Licht verschiessenden Farbstoffe und deshalb ein ausgezeichneter optischer Sensibilisator.

Auf Grund dieser Untersuchungen entdeckte ich unter den bisher gefertigten Farbstoffen neue noch nicht bekannte praktisch werthvolle optische Sensibilisatoren. Dahin gehören die rothen und violetten Chinolin- und Pyridinfarbstoffe, welche Dr. Jacobsen 1882 zuerst dargestellt hat.

Bisher sind nur wenige dieser Farben für die Praxis dargestellt worden, da ihre ausserordentliche „Unechtheit" ihre Anwendung verbietet. Gerade dieser Punkt aber macht sie photographisch werthvoll. Die Art der Anwendung zur Sensibilisirung von Kollodium oder Gelatineemulsionen bietet keine Schwierigkeiten dar. Man kann entweder die Farbstoffe in Alkohol lösen und dann der fertigen Emulsion 1 bis 2 Proc. zusetzen (Lösung 1 bis 2 per mille) mit oder ohne Ammon oder aber die Farbstoffe in Wasser lösen, entweder allein oder in Mischung mit anderen und Platten darin baden unter Beobachtung der hierfür bekannten Vorsichtsmaassregeln. Die Quantität des Farbstoffes richtet sich nach der Qualität der Emulsion und muss für jeden einzelnen Farbstoff und jede Emulsion durch Versuche festgestellt werden.

Ferner machte ich die Beobachtung, dass die chemische Stabilität der Farbstoffe selbst für die praktische Herstellung von gefärbten Trockenplatten

von wichtigem Einfluss ist; dass leicht chemisch (ohne Lichteinfluss) zersetzliche Farbstoffe unhaltbare Platten liefern, dass aber durch Mischung zweier Farbstoffe oftmals eine grössere Stabilität derselben erzielt werden kann, wie dies bei Doppelsalzen gegenüber ihren Bestandtheilen bemerkt worden ist. So erkannte ich, dass Chinolinblau bei Gegenwart von Chinolinroth sich stabiler zeigt, als für sich allein.

Diese Thatsachen führten mich zur Anwendung bisher nicht benutzter Farbenmischungen, z. B. Chinolinroth und Cyanin.

Auch in Mischung mit Eosinfarbstoffen geben die neuen Chinolinfarbstoffe etc. ausgezeichnete Resultate, indem sie denselben Rothempfindlichkeit verleihen, welche sie für sich allein nicht oder nur ungenügend besitzen.

Patentansprüche:

1. Die Anwendung der von mir als optische Sensibilisatoren erkannten Farbstoffe, welche aus Chinolin und dessen Homologen durch Wirkung von Benzotrichlorid und dessen Analogen, sowie durch Pyridin und seine Homologen dargestellt werden nach Dr. Jacobsen's Patent.
2. Die Anwendung anderer bisher nicht als optische Sensibilisatoren benutzten Farbstoffe, welche sich nach dem von mir entdeckten Erkennungszeichen als besonders lichtempfindlich erweisen und sich dadurch als optische Sensibilisatoren dokumentiren.
3. Die Benutzung von Mischungen dieser neuen Farben mit anderen bereits bekannten als optische Sensibilisatoren, indem sie entweder neben einander oder nach einander zu Emulsionen gemischt oder aber neben einander oder nach einander als Bad für fertige Platten verwendet werden.

Künstliche organische Farbstoffe als Indikatoren.

Nach den Beobachtungen von W. v. Miller[1]) eignet sich das Diphenylaminorange als Indikator bei den Titrirungen, da seine gelbe Lösung bei dem geringsten Ueberschuss von Säure in Karmoisinroth übergeht. Hingegen erleidet die gelbe Farbe der wässerigen Lösung des Farbstoffs weder durch saure kohlensaure Salze noch durch freie Kohlensäure eine Veränderung. Man kann daher die kohlensauren Alkalien, ohne dass man, wie bei Lackmus, zu erwärmen braucht, titriren. Durch Lösungen neutraler Metallsalze wird der Farbstoff nicht verändert, sondern nur durch freie Säure.

Noch empfindlicher ist nach Lunge[2]) das Methylorange, welches aber nach J. Wieland[3]) noch von dem Aethylorange übertroffen wird. Wieland verwendet eine Lösung von 0,05 Proc., wovon zwei Tropfen zur Färbung von circa 50 ccm genügen.

Ausführliche vergleichende Untersuchungen über die Verwendung von Lackmus, Methylorange, Phenacetolin, Phenolphtaleïn und

---

[1]) Ber. (1878) **11**, 460. — [2]) Ber. (1878) **11**, 1944; (1885) **18**, 3290; vergl. über Dimethylamidoazobenzol: Ber. (1885) **18**, Ref. 583. — [3]) Ber. (1883) **16**, 1989.

Rosolsäure als Indikatoren wurden von Robert T. Thomsen[1]) angestellt.

Neuerdings ist auch der Farbstoff Kongo als Indikator empfohlen worden. Er verhält sich in seinen Reaktionen gegen Säuren und Alkalien umgekehrt wie Lackmus.

Anwendung der künstlichen Farbstoffe in der Mikroskopie.

Um Gewebe, Bakterien, Fasern etc. besser zu charakterisiren und event. zu unterscheiden, benutzt man vielfach künstliche organische Farbstoffe. Von diesen verwendet[2]) man in erster Linie Bismarckbraun, Eosin, Fuchsin S, Goldorange, Jodgrün, Methylenblau, Safranin, weniger Anilinblau, Bordeaux R, Croceïnscharlach, Dahlia, Fuchsin, Gentianaviolett (Benzylviolett), Magdalaroth, Methylviolett, Rose bengale.

Echtheit der künstlichen Farbstoffe.

Unter Echtheit der künstlichen organischen Farbstoffe versteht man den grösseren und geringeren Grad von Widerstandsfähigkeit gegen äussere Einflüsse, welchen sie bei ihrer Anwendung ausgesetzt sind. Dieser bezieht sich gewöhnlich nicht auf den Farbstoff allein, sondern auch auf den grösseren oder geringeren Zusammenhalt zwischen Farbstoff und Faser. Naturgemäss sind die Anforderungen, welche man an die einzelnen gefärbten Faserstoffe stellt, sehr verschieden, insofern nämlich farbige Baumwollenzeuge und Wollstoffe z. B. mehr äusseren Einflüssen als gefärbte Seidenwaaren ausgesetzt sind.

Ein Farbstoff darf nicht abrussen, d. h. er muss so fest mit der Faser verbunden sein, dass er beim Reiben z. B. auf weissem Papier nicht heruntergeht.

Dampfecht nennt man diejenigen Farbstoffe, welche auf dem Gewebe in den Dämpfapparaten eine Temperatur von etwas über 100°, ohne Veränderung zu erleiden, vertragen können.

Waschecht ist ein Farbstoff, welcher durch Waschen mit Wasser, seifenecht ein solcher, welcher durch das Alkali der Seife keine Aenderung in seiner Nüance erleidet und so enge mit der

---

[1]) Chem. News **47**, 123, 135, 184; **49**, 32, 38, 119; **52**, 18, 29; im Auszuge Ber. (1883) **16**, 976, 1513; (1884) **17**, Ref. 116, 185; (1885) **18**, Ref. 582. — [2]) Vergl. H. Frey, Das Mikroskop und die mikroskopische Technik. 8. Aufl., 1886 (Leipzig, W. Engelmann), S. 105 ff. H. Gierke, Färberei zu mikroskopischen Zwecken (Braunschweig, Harald Bruhn). Die Farbstoffe sind für den genannten Zweck zu beziehen von Dr. Georg Grübler, Physiologisch-chemisches Laboratorium zu Leipzig, Dufour-Strasse 17.

Faser vereinigt ist, dass er durch diese Operationen nicht herunter geht. Wenn er sogar die Behandlung mit Soda oder gar mit verdünnter Natronlauge erträgt, so bezeichnet man ihn als laugenecht. Die Widerstandsfähigkeit gegen starke Alkalien ist besonders bei der Fabrikation der Tuche, welche die Walke, d. h. Stampfen des Gewebes mit Alkalien (Ammoniak, Seife etc.), durchmachen müssen, erforderlich. Für Walkwaare geeignete Farbstoffe bezeichnet man als walkecht.

Gegen Säuren beständige Farbstoffe nennt man säureecht. Der Grad der Beständigkeit ist übrigens verschieden je nach der Art und der Koncentration der Säuren, denn es können Substanzen noch sehr gut gegen Essigsäure oder sehr verdünnte Salzsäure beständig sein, welche von stärkerer Salzsäure Einbusse erleiden. Farben, welche von schwefliger Säure nicht leiden, bezeichnet man als schwefelecht.

Lichtecht heissen diejenigen Farbstoffe, welche durch das Licht nicht erheblich ausgebleicht werden. Fast sämmtliche organischen Farbstoffe leiden mehr oder weniger durch den Einfluss des Sonnenlichtes in Gegenwart von Luft und Wasser. Dabei werden sie in ihrer Nüance geändert oder ganz ausgebleicht. In welche Verbindungen die Farbstoffe durch die Einwirkung des Lichtes übergehen, ist noch nicht studirt worden, obwohl die Kenntniss dieser Umwandlungen äusserst interessant und insofern auch wichtig wäre, als man durch Zusatz anderer Substanzen eine allzu schnelle Veränderung event. verhindern oder wenigstens aufhalten könnte.

Die Prüfung der Farbstoffe auf ihre Beständigkeit gegen Sonnenlicht kann einfach in der Weise vorgenommen werden, dass man mit einer verdünnten Lösung des zu prüfenden Körpers gefärbtes Fliesspapier mit einem Stück Pappe bedeckt, in welches man einige Löcher oder eine Figur, z. B. ein Kreuz, geschnitten hat. Bei der Belichtung durch direktes Sonnenlicht zeigen einige Farbstoffe schon nach kurzer Zeit erhebliche Veränderungen.

Andere verfahren in der Weise, dass sie gefärbte Stränge aus Wolle, Baumwolle oder Seide oder gefärbte Zeuglappen zur Hälfte in Papier einschlagen und ans Fenster hängen. Auf diese Weise ist man leicht in der Lage, zwei und mehr verschiedene oder nach verschiedenen Verfahren gefärbte gleiche Farbstoffe, indem man sie unter gleichen Bedingungen dem Licht exponirt, auf ihre Lichtechtheit zu untersuchen. Sehr lichtecht erweisen sich von den künstlichen Farbstoffen Anilinschwarz, künstlicher Indigo und Alizarin. Dagegen sind die Substanzen der Eosinreihe gegen das Licht sehr unbeständig. Gut widerstehen einige Azofarbstoffe, wie z. B. die sogenannten Ponceaux, andere hingegen werden leicht verändert.

Ueber die Giftigkeit der künstlichen Farbstoffe[1]).

Für die Anwendung aller Farbstoffe ist es von der grössten Wichtigkeit zu wissen, ob und in wie weit dieselben als gesundheitsschädlich zu betrachten sind.

Bereits in der kaiserlichen Verordnung vom 1. Mai 1882, welche noch bis zum 30. April 1888 in Kraft ist, wird dieses näher ausgesprochen, dann aber schärfer in dem neuen Gesetz vom 5. Juli 1887 präcisirt.

In der Begründung zu dem letzteren heisst es:

Die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben, einschliesslich der zur Fixirung derselben erforderlichen Beizen, kommt für die öffentliche Gesundheitspflege hauptsächlich nach folgenden Richtungen hin in Betracht:

1. bei der Herstellung von Nahrungs- und Genussmitteln;
2. bei der Aufbewahrung und Verpackung von Nahrungs- und Genussmitteln;
3. bei der Herstellung von Spielwaaren, künstlichen Christbäumen, Blumentopfgittern und dergleichen;
4. bei der Herstellung von Tapeten, Vorhängen (einschliesslich der Rouleaux und ähnlichen Fensterbekleidungen), Möbelstoffen, Teppichen und dergleichen;
5. bei der Herstellung von Bekleidungsgegenständen, sowie von künstlichen Blättern, Blumen und Früchten;
6. beim Anstrich der Wände von Wohn- und Geschäftsräumen, der Möbeln und sonstigen häuslichen Gebrauchsgegenständen;
7. bei der Herstellung von Schminken, Haarfärbemitteln und sonstigen kosmetischen Mitteln;
8. bei der Herstellung von Briefpapier, Briefumschlägen und sonstigem Schreibmaterial, sowie von Lampenschirmen und Kerzen.

Für die betheiligten Gewerbszweige ist die Frage, welche Farben von der Verwendung zu den bezeichneten Zwecken ausgeschlossen werden sollen, von einschneidender Bedeutung.

Um den Interessen der Industrie Rechnung zu tragen und um eine Schädigung derselben durch die zu erlassenden Vorschriften nach Möglichkeit hintan zu halten, hat eine eingehende Vernehmung von Sachverständigen und von Vertretern der betheiligten Gewerbszweige stattgefunden. Dabei ist hauptsächlich zur Erörterung gelangt, ob, in welchem Umfange und in welchen Zusammensetzungen

---

[1]) Vergl. auch Dammer, Illustrirtes Lexikon der Verfälschungen. Leipzig 1887, 226; Ind. (1887) 10, 213.

Farben, welche gesundheitsschädliche Stoffe enthalten, in der Industrie zur Verwendung kommen, ob einzelne dieser Farben wegen ihrer Unlöslichkeit oder mit Rücksicht auf die Verwendung schützender Ueberzüge oder dergleichen als unschädlich angesehen werden können, ob die schädlichen Stoffe nur zufällige Verunreinigungen der betreffenden Farben sind oder zur Bereitung der Farben dienen oder wesentliche Bestandtheile derselben bilden; ob die schädlichen Stoffe in der Farbe nur in so geringer Menge enthalten sind, dass sie gesundheitlich als unbedenklich erscheinen; ob eine Entfernung der schädlichen Stoffe technisch ausführbar ist, endlich ob die Verwendung der fraglichen Stoffe, beziehungsweise der dieselben enthaltenden Farben, für die Industrie entbehrlich ist?

Das Gesetz, betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 5. Juli 1887 lautet:

§. 1. Gesundheitsschädliche Farben dürfen zur Herstellung von Nahrungs- und Genussmitteln, welche zum Verkauf bestimmt sind, nicht verwandt werden. Gesundheitsschädliche Farben im Sinne dieser Bestimmung sind diejenigen Farbstoffe und Farbzubereitungen, welche Antimon, Arsen, Barium, Blei, Kadmium, Chrom, Kupfer, Quecksilber, Uran, Zink, Zinn, Gummigutti, Korallin, Pikrinsäure enthalten. — §. 2. Zur Aufbewahrung oder Verpackung von Nahrungs- und Genussmitteln, welche zum Verkauf bestimmt sind, dürfen Gefässe, Umhüllungen oder Schutzbedeckungen, zu deren Herstellung Farben der im §. 1, Absatz 2 bezeichneten Art verwendet sind, nicht benutzt werden. Auf die Verwendung von schwefelsaurem Barium (Schwerspath, Blanc fixe), Barytfarblacken, welche von kohlensaurem Baryum frei sind, Chromoxyd, Kupfer, Zinn, Zink und deren Legirungen als Metallfarben, Zinnober, Zinnoxyd, Schwefelzinn als Musivgold, sowie auf alle in Glasuren oder Emails eingebrannte Farben findet diese Bestimmung nicht Anwendung. — §. 3. Zur Herstellung von kosmetischen Mitteln (Gebrauchsseifen, Mitteln zur Pflege oder Färbung der Haut, des Haares oder der Mundhöhle), welche zum Verkauf bestimmt sind, dürfen die im §. 1, Absatz 2 bezeichneten Stoffe nicht verwendet werden. Auf schwefelsaures Baryum (Schwerspath, Blanc fixe), Schwefelkadmium, Chromoxyd, Zinnober, Zinnoxyd, Schwefelzink, sowie auf Kupfer, Zinn, Zink und deren Legirungen in Form von Puder findet diese Bestimmung nicht Anwendung. — §. 4. Zur Herstellung von zum Verkauf bestimmten Spielwaaren (einschliesslich der Bilderbogen, Bilderbücher und Tuschfarben für Kinder), Blumentopfgittern und künstlichen Christbäumen dürfen die im §. 1, Absatz 2 bezeichneten Farben nicht verwendet

werden. Auf die in §. 2, Absatz 2 bezeichneten Stoffe, sowie auf Schwefelantimon und Schwefelkadmium als Färbemittel der Gummimasse, Bleioxyd in Firniss, Bleiweiss als Bestandtheil des sogenannten Wachsgusses jedoch nur, sofern dasselbe nicht ein Gewichtstheil in 100 Gewichtstheilen der Masse übersteigt, chromsaures Blei (für sich oder in Verbindung mit schwefelsaurem Blei), als Oel- oder Lackfarben oder mit Lack- oder Firnissüberzug, die in Wasser unlöslichen Zinkverbindungen, bei Gummispielwaaren jedoch nur, so weit sie als Färbemittel der Gummimasse, als Oel- oder Lackfarben oder mit Lack- oder Firnissüberzug verwendet werden, alle in Glasuren oder Emails eingebrannten Farben, findet diese Bestimmung nicht Anwendung. Soweit zur Herstellung von Spielwaaren die in den §§. 7 und 8 bezeichneten Gegenstände verwendet werden, finden auf letztere lediglich die Vorschriften des §. 7 und §. 8 Anwendung. — §. 5. Zur Herstellung von Buch- und Steindruck auf den §§. 2, 3 und 4 bezeichneten Gegenständen dürfen nur solche Farben nicht verwendet werden, welche Arsen enthalten. — §. 6. Tuschfarben jeder Art dürfen als frei von gesundheitsschädlichen Stoffen, beziehungsweise giftfrei nicht verkauft oder feilgehalten werden, wenn sie den Vorschriften im §. 4, Absatz 1 und 2 nicht entsprechen. — §. 7. Zur Herstellung von zum Verkauf bestimmten Tapeten, Möbelstoffen, Teppichen, Stoffen zu Vorhängen oder Bekleidungsgegenständen, Masken, Kerzen, sowie künstlichen Blättern, Blumen und Früchten, dürfen Farben, welche Arsen enthalten, nicht verwendet werden. Auf die Verwendung arsenhaltiger Beizen oder Fixirungsmittel zum Zweck des Färbens oder Bedruckens von Gespinnsten oder Geweben findet diese Bestimmung nicht Anwendung. Doch dürfen derartig bearbeitete Gespinnste oder Gewebe zur Herstellung der im Absatz 1 bezeichneten Gegenstände nicht verwendet werden, wenn sie das Arsen in wasserlöslicher Form oder in solcher Menge enthalten, dass sich in 100 qcm des fertigen Gegenstandes mehr als 2 mg Arsen vorfinden. Der Reichskanzler ist ermächtigt, nähere Vorschriften über das bei der Feststellung des Arsengehaltes anzuwendende Verfahren zu erlassen. — §. 8. Die Vorschriften des §. 7 finden auch auf die Herstellung von zum Verkauf bestimmten Schreibmaterialien, Lampen- und Lichtschirmen, sowie Lichtmanschetten Anwendung. Die Herstellung der Oblaten unterliegt den Bestimmungen im §. 1, jedoch sofern sie nicht zum Genusse bestimmt sind, mit der Maassgabe, dass in Verwendung von schwefelsaurem Barium (Schwerspath, blanc fixe), Chromoxyd und Zinnober gestattet ist. — §. 9. Arsenhaltige Wasser- oder Leimfarben dürfen zur Herstellung des Anstriches von Fussböden, Decken, Wänden, Thüren, Fenstern der Wohn- oder Geschäftsräume, von Roll-, Zug- oder

Klappläden oder Vorhängen, von Möbeln und sonstigen häuslichen Gebrauchsgegenständen nicht verwendet werden. — §. 10. Auf die Verwendung von Farben, welche nicht mittelst der im §. 1, Absatz 2 bezeichneten Stoffe hergestellt sind, solche vielmehr nur als Verunreinigungen, und zwar höchstens in einer Menge enthalten, welche sich bei den in der Technik gebräuchlichen Darstellungsverfahren nicht vermeiden lässt, finden die Bestimmungen der §§. 2 bis 9 nicht Anwendung. — §. 11. Auf die Färbung von Pelzwaaren finden die Vorschriften dieses Gesetzes nicht Anwendung. — Die §§. 12 bis 15 enthalten Straf- und Ausführungsbestimmungen.

Mit Bezug auf diese Verordnungen können die künstlichen organischen Farbstoffe im Allgemeinen als unschädlich bezeichnet werden. Für Zwecke der Färberei kann auch das mittelst Arsensäure hergestellte Fuchsin, ferner Pikrinsäure und diejenigen Farbstoffe verwendet werden, welche als Oxalate oder Chlorzinksalze in den Handel kommen, wie Methylenblau und Bittermandelölgrün. Die Anwendung der genannten Substanzen zum Färben von Nahrungs- und Genussmitteln ist jedoch bedenklich und dürfte nicht zugelassen werden. Nitrobenzolfuchsin, Methylviolett, Anilinblau, Methylgrün, Eosin sind nach Grandhomme nicht giftig. Für Konditoreizwecke werden theils Lösungen von Farbstoffen, theils Lacke (meistens Thonerdelacke) verwendet.

Eintheilung der Farbstoffe.

Die Klassificirung der künstlichen organischen Farbstoffe kann von den verschiedensten Gesichtspunkten aus geschehen. Früher theilte man sie entweder nach der Farbe in blaue, gelbe, etc. oder nach den Ausgangsmaterialien ein und sprach im letzteren Falle von Anilinfarbstoffen, Phenolfarbstoffen, Naphtalinfarbstoffen und Anthracenfarbstoffen. In Bezug auf ihre Verwerthung unterscheidet man Baumwollfarbstoffe, Wollfarbstoffe, Lederfarbstoffe etc. Eine mehr wissenschaftliche Eintheilung war die nach der Konstitution, wobei der betreffende Farbstoff auf den dazu gehörenden Kohlenwasserstoff bezogen wurde. Man hatte danach Benzolfarbstoffe (z. B. Pikrinsäure), Toluolfarbstoffe (z. B. Viktoriagelb), Triphenylmethanfarbstoffe (Fuchsin, Rosolsäure, Eosin), Naphtalinfarbstoffe und Anthracenfarbstoffe. Dieses System ist jedoch in einem mehr dem praktischen Bedürfniss dienenden Werke, wie dem vorliegenden, nicht gut durchführbar. Vielmehr erschien es nothwendig, die Farbstoffe nach den in ihnen vorhandenen charakteristischen chromophoren Gruppen zu ordnen, also in Nitrosofarbstoffe, Nitrofarbstoffe, Azofarbstoffe, Safranine u. s. w. Innerhalb dieser einzelnen Klassen sind die einzelnen Individuen dann wieder in systematischer Weise gruppirt.

Dreiundzwanzigstes Kapitel.

Nitrosofarbstoffe. — Dinitrosoresorcin. — Naphtolgrün B. — Nitroso-α-naphtoldisulfosäure. — Nitrofarbstoffe. — Pikrinsäure. — Flavaurin. — Viktoriagelb. — Phenylbraun. — Granatbraun. — Zinalin. — Salicylgelb und Salicylorange. — Palatinorange. — Martiusgelb. — Heliochrysin. — Naphtolgelb S. — Aurantia. — Pikrylbraun. — Azulingelb. — Azoxyfarbstoffe. — Curcumin S.

1. Nitrosofarbstoffe.

Einige Nitrosoderivate von Phenolen und deren Sulfosäuren (vergl. Band I, S. 582) und zwar nach Otto Hoffmann[1]) diejenigen, deren Nitrosogruppen die Orthostellung zu einer Hydroxylgruppe haben, besitzen die Eigenschaft, sich mit Eisen- und Kobaltsalzen zu sehr beständigen Eisen- resp. Kobaltsalzen zu vereinigen, in welchen die Metalle durch die üblichen Reagentien nicht erkennbar sind. Hierauf ist bereits im ersten Bande dieses Buches S. 586 bei der Beschreibung des α-Nitroso-β-naphtols hingewiesen worden. In diesen Verbindungen ist zweifellos das Metall an Stelle von Wasserstoff in der Gruppe N.OH getreten. Otto Hoffmann nennt besonders das β-Nitroso-α-naphtol, das α-Nitroso-β-naphtol und die Nitrosonaphtolsulfosäure aus der β-Naphtolmonosulfosäure Schäffer's und aus derjenigen α-Naphtolsulfosäure, welche durch Kochen der α-Diazonaphtalinsulfosäure (aus Naphthionsäure) mit Wasser entsteht.

Da nun diese Eisen-, Kobalt- und Nickelsalze sich durch ziemlich intensive Färbung auszeichnen und die Faser verhältnissmässig echt färben, so werden neuerdings einige Nitrosophenole resp. deren Sulfosäuren als Farbstoffe angewendet, besonders das Nitrosoresorcin und die Nitroso-β-naphtolsulfosäure. Die unlöslichen dunkelgrünen, resp. rothbraunen Niederschläge, welche man aus den Lösungen der oben erwähnten Nitrosonaphtole mit Eisenvitriol und Kobaltnitrat erhält, besitzen nach Hoffmann keinen technischen Werth.

---

[1]) Ber. (1885) 18, 46.

$$\textbf{Dinitrosoresorcin: } C_6H_4N_2O_4 = C_6H_2\begin{cases}[1]O \\ \quad | \\ [2]NOH \\ [4]NOH \\ \quad | \\ [5]O\end{cases}.$$

Fügt man nach A. Fitz[1]) zu einer wässerigen, mit etwas Essigsäure versetzten Resorcinlösung eine Lösung von Kaliumnitrit, so scheidet sich nach kurzer Zeit das Dinitrosoresorcin als eine schwer lösliche krystallinische Substanz ab.

Darstellung. Um eine gute Ausbeute zu erzielen, muss man rasch und bei niedriger Temperatur arbeiten. Man löst 1 Mol. Resorcin in der 50fachen Menge Wasser, kühlt bis nahe auf 0° ab, setzt 2 Mol. Essigsäure hinzu und dann 2 Mol. in Wasser gelöstes Natriumnitrit. Die Flüssigkeit färbt sich bald dunkel, und es beginnt die Ausscheidung einer grünlich gefärbten Substanz, welche aus dem freien Dinitrosoresorcin und dessen saurem Salz besteht. Nach einigem Stehen wird die ganze Masse in 2 Mol. verdünnte Schwefelsäure gegossen, wobei sich das freie Dinitrosoresorcin in gelblichen Flocken abscheidet. Man lässt etwa eine Stunde stehen, filtrirt hierauf und wäscht gut aus. Das Dinitrosoresorcin wird durch Umkrystallisiren aus Wasser oder besser aus heissem 50procentigem Alkohol gereinigt. Die Ausbeute beträgt 80 Proc. der theoretischen.

Das Dinitrosoresorcin ist schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Aceton, leichter löslich in heissem Wasser oder heissem verdünntem Alkohol, woraus es beim Erkalten mit 2 Mol. H_2O in gelblich grauen oder gelblichbraunen, glänzenden Krystallblättchen krystallisirt. Das Handelsprodukt bildet ein bräunlichgraues Pulver. In Aether oder Benzol ist es unlöslich. Bei 100° findet nur eine unbedeutende Gewichtsabnahme statt, bei 115° verpufft es.

Die heissen Lösungen des Dinitrosoresorcins werden an der Luft stark gebräunt. Von verdünnter Salpetersäure wird es selbst in der Kälte in Trinitroresorcin umgewandelt, bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure geht es sehr leicht in Diamidoresorcin über.

Salze. Das Dinitrosoresorcin ist eine ziemlich starke Säure, welche aus den kohlensauren Salzen die Kohlensäure und aus den essigsauren Salzen theilweise die Essigsäure austreibt. Die neutralen Salze der Alkalien sind leicht löslich, die übrigen Salze sind amorphe, schwer lösliche Niederschläge. Beim Einleiten von Kohlensäure in das neutrale Natronsalz scheidet sich das saure Natronsalz: $C_6H_2(NO)_2OH.ONa$, als krystallinisches, schön dunkelgrünes Pulver ab. Das in derselben Weise dargestellte saure Ammoniaksalz bildet ein krystallinisches, grünlichbraunes Pulver.

Anwendung[2]). Das Dinitrosoresorcin — als Eisensalz auch Solidgrün genannt — wird in der Stückfärberei benutzt. Es giebt

---

[1]) Ber. (1875) 8, 631. Ueber die Konstitution vergl. H. Goldschmidt und J. Strauss, Ber. (1887) 20, 1607. — [2]) Privatmittheil. von Herrn E. Nölting.

auf Eisenbeize hübsche, seifen- und lichtechte Dunkelgrüne. Es muss in neutralem oder ganz schwach saurem Bade gefärbt werden. Da es in kalkhaltigem Wasser nicht zieht, so muss man den Kalk mit etwas Essigsäure abstumpfen. Mit Campeche zusammen giebt es ein schönes und echtes Schwarz. Durch Reserviren der Beize oder Enlevage derselben kann man weisse Muster auf gefärbtem Grunde erhalten. Die mit Dinitrosoresorcin erhaltenen gefärbten Muster können mit Zinnsalz und Salzsäure geätzt werden, jedoch ist das so erhaltene Weiss nicht recht schön.

Nitroso-β-naphtolsulfosäure.

Wie bereits früher [1]) erwähnt wurde, entsteht diese Säure, wenn man die von Schäffer isolirte Sulfosäure des β-Naphtols mit salpetriger Säure behandelt. Man verfährt nach Meldola [2]) in der Weise, dass man molekulare Mengen eines Salzes der β-Naphtolmonosulfosäure und Natriumnitrit zusammenbringt und dieses Gemenge mit Salzsäure ansäuert.

Die Säure ist sehr löslich in Wasser. Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder Kaliumpermanganat wird sie nicht in Phtalsäure verwandelt. Mit Zinn und Salzsäure geht sie in Amidonaphtolsulfosäure über, welche lange, farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln bildet. Letztere soll bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Phtalsäure liefern.

Wird das feingepulverte Kalk- oder Barytsalz der Nitrososäure zu einer Lösung von Resorcin in Eisessig gegeben und nach Zusatz von wenig Schwefelsäure erwärmt, so entsteht eine tiefblaue Farbe, welche bei grosser Verdünnung in Roth übergeht. Diphenylamin liefert eine ähnliche Farbe, welche beim Verdünnen bleibt, aber auf Zusatz von Alkali in Roth übergeht. Benzyl-α-Naphtylamin liefert ein schönes Roth.

Salze. Das Barytsalz: $C_{10}H_5NSO_5Ba + 2H_2O$, wird durch Ausfällen des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum erhalten und bildet grüne mikroskopische Nadeln, welche bei 240 bis 250° das Krystallwasser verlieren. Beim Versetzen mit verdünnter Salzsäure geht es in das Salz von der Zusammensetzung $(C_{10}H_6NSO_5)_2Ba + H_2O$ über, welches lange, orangefarbene, goldglänzende Nadeln bildet. Es löst sich bei 30° in 50 Thln. Wasser. — Das in Wasser mässig lösliche Magnesiumsalz: $C_{10}H_5NSO_5Mg + 3H_2O$, bildet dunkelorangefarbige Nadeln. — Das Zinksalz: $C_{10}H_5NSO_5Zn + 3H_2O$, ist mässig in kaltem Wasser löslich und krystallisirt in grossen, orangefarbigen Schuppen. — Das ockerfarbige Nädelchen bildende Bleisalz: $C_{10}H_5NSO_5Pb + H_2O$, ist in kochendem Wasser unlöslich.

---

[1]) Bd. I, S. 646. — [2]) Chem. News **42**, 175; Chem. Soc. (1881) **1**, 40; Ber. (1880) **13**, 1994; (1881) **14**, 532.

Naphtolgrün B:

$$C_{20}H_{10}N_2O_{10}S_2FeNa_2 = C_{10}H_5\left\{\begin{array}{lr} SO_3Na & SO_3Na \\ O & O \\ | & | \\ NO- & Fe-NO \end{array}\right\}C_{10}H_5.$$

Der Farbstoff wurde 1883 von Otto Hoffmann[1]) entdeckt und entsteht bei der Einwirkung von Eisensalzen auf die aus der sogenannten Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure (Bd. 1, 640) dargestellte, oben beschriebene Nitrosonaphtolsulfosäure, deren Eisennatronsalz er bildet[2]).

Das Verfahren zur Darstellung dieses Farbstoffs wurde der Frankfurter Anilinfarbenfabrik Gans und Co. in Frankfurt a. M. durch die deutschen Patente Nr. 28065 vom 19. Januar 1884 ab und Nr. 28901 vom 16. März 1884 ab (Zusatz zu Nr. 28065; längste Dauer 18. Januar 1899) geschützt.

Diese Patente lauten wie folgt:

1. P. R. Nr. 28065.

Titel: Verfahren zur Darstellung grüner, brauner und gelber Farbstoffe durch Einwirkung von Metallen auf Nitrosonaphtolsulfosäuren.

Inhalt: Durch Einwirkung gewisser Metalle oder deren Salze auf gewisse Nitrosonaphtolsulfosäuren entstehen metallhaltige Verbindungen, in welchen das Metall nicht nach den gewöhnlichen Methoden nachweisbar ist. Die Nitrosonaphtolsulfosäuren bezw. deren Salze entstehen in der Kälte durch Einwirkung molekularer Mengen Nitrit und Salzsäure auf die in Wasser gelösten oder darin vertheilten Naphtolsulfosäuren oder deren Salze. Man kann die Nitrosoverbindungen entweder abgeschieden verwenden oder auch direkt in der Flüssigkeit, in welcher sie sich gebildet haben.

Besonders beschrieben wird die Darstellung des sogenannten Naphtolgrüns (vergl. u.) aus der Nitrosonaphtolsulfosäure, welche sich aus der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure bildet. — An Stelle der letzteren Säure können alle anderen Naphtolsulfosäuren verwendet werden mit Ausnahme der β-Naphtolmonosulfosäure von Bayer und der β-Naphtoldisulfosäure G. Der grüne Farbstoff, welcher aus der α-Naphtolmonosulfosäure (aus der schwer löslichen α-Naphtylaminsulfosäure) derivirt, zeichnet sich durch geringere Löslichkeit und durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus; er ist von gelblicher Nüance.

Statt des Eisenchlorids lassen sich andere Eisenoxydsalze verwenden. Bei der Einwirkung von metallischem Eisen oder von Eisenoxydulsalzen auf die Nitrosoderivate der Naphtolsulfosäuren entstehen grüne Farbstoffe, deren Nüance je nach der Menge des angewendeten Eisens oder Eisensalzes von Grün bis tief Olive variirt. Die so entstehenden Farbstoffe sind Gemische des eigentlichen Naphtolgrüns mit dunkel-schwarzbraunen Verbindungen.

---

[1]) Ber. (1885) 18, 46. — [2]) Eine Analyse des Farbstoffs ist nicht bekannt geworden. Otto Hoffmann fand bei einer Eisenbestimmung des Grüns aus Nitroso-α-naphtolsulfosäure 7,7 Proc. Eisen. Die Formel $(C_{10}H_5NSO_5)_2Fe$ verlangt 10 Proc. Fe, die Formel $(C_{10}H_5NSO_5)_3Fe$ verlangt 6,8 Proc. Fe.

Das Naphtolgrün lässt sich auch durch Aussalzen abscheiden. Zur Darstellung des Farbstoffs kann man die Naphtolsulfosäuren auch zuerst mit Eisensalz und dann mit salpetriger Säure behandeln.

Ersetzt man das Eisenchlorid durch die äquivalente Menge eines Kobaltsalzes, so entstehen braune, mit Nickelsalzen gelbe Farbstoffe.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung grüner, brauner und gelber Farbstoffe durch Einwirkung von Eisen, Eisensalzen, Kobaltsalzen oder Nickelsalzen auf Nitrosonaphtolsulfosäuren.

2. Verfahren zur Darstellung grüner, brauner und gelber Farbstoffe durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die mit Eisen, Eisensalzen, Kobaltsalzen oder Nickelsalzen behandelten Naphtolsulfosäuren.

2. Nr. 28 901.

Titel: Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung und Anwendung der Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Metallen auf Nitrosonaphtolsulfosäuren entstehen.

Inhalt: Die in dem Hauptpatent beschriebenen Farbstoffe entstehen auch direkt auf der Faser oder auf dem zu färbenden Material, wenn man dem sauren Färbebade das betreffende Metallsalz und die Nitrosonaphtolsulfosäure zuführt. Auch hat es sich vortheilhaft erwiesen, bei dem Färben mit den in P. R. Nr. 28 065 beschriebenen Farbstoffen, dem angesäuerten Färbebade kleine Mengen eines Salzes desjenigen Metalls zuzusetzen, welches zur Bildung des betreffenden Farbstoffs verwendet wurde; für Grün ist hierzu Eisenvitriol besonders geeignet.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung grüner, brauner und gelber Farbtöne auf Wolle, Seide und anderen Stoffen durch Färben mit Nitrosonaphtolsulfosäuren in sauren Bädern unter Zusatz von Eisen-, Kobalt- oder Nickelsalzen.

2. Färben von Wolle, Seide und anderen Stoffen mit den in unserem Hauptpatent beschriebenen Farbstoffen, unter Zusatz von Metallsalzen zum angesäuerten Färbebade.

Darstellung. Nach dem Patent Nr. 28 065 verfährt man, wie folgt. 27,5 kg nitroso-β-naphtolmonosulfosaures Natron (aus der Schäffer'schen Monosulfosäure) werden in 100 Liter heissem Wasser gelöst und nach dem Erkalten mit 20 Liter einer Eisenchloridlösung, welche 5 kg Fe_2Cl_6 enthält, unter Umrühren versetzt. Die zuvor gelbbraune Lösung färbt sich dunkelbraun und schliesslich tief braunschwarz. Nach mehrstündigem Stehen fällt man das überschüssige Eisen mit Alkali aus. Die filtrirte, rein grün gefärbte Lösung wird zur Trockne verdampft. Um den grünen Farbstoff rein zu erhalten, kann man denselben aus verdünntem Alkohol krystallisiren oder die wässerige alkalische Lösung mit Bleisalzlösung niederschlagen, wodurch der Farbstoff in Form eines unlöslichen basischen Bleisalzes erhalten wird, welches, nachdem es durch Auswaschen gereinigt ist, mit kohlensauren oder schwefelsauren Alkalien oder mit verdünnter Schwefelsäure in das Alkalisalz oder in die freie Säure übergeführt wird.

Das Handelsprodukt bildet ein dunkelgrünes Pulver, welches sich in Wasser mit gelbgrüner Farbe löst. Beim Erhitzen auf dem

Platinblech lässt es einen Rückstand von Schwefeleisen. Salzsäure bringt auf Zusatz zu der wässerigen Lösung keine wesentliche Veränderung hervor. Durch Natronlauge wird die wässerige Lösung mehr blaugrün gefärbt. Koncentrirte Schwefelsäure löst das Naphtolgrün B mit gelbbrauner Farbe. Auf Wasserzusatz entsteht eine gelbe Lösung, welche mit rothem und gelbem Blutlaugensalz die Eisenreaktion liefert.

Nitroso-α-naphtoldisulfosäure.

Diese Verbindung ist bereits im ersten Bande S. 631 beschrieben worden, so dass nur hier auf die dort gemachten Angaben verwiesen wird. Die Substanz findet als Farbstoff keine Verwendung.

2. Nitrofarbstoffe.

Wie bereits der Name andeutet, enthalten sämmtliche Nitrofarbstoffe Nitrogruppen. Aus diesem Grunde verpuffen sie leicht beim Erhitzen und unterscheiden sich so in charakteristischer Weise von allen übrigen Farbstoffen. Sie färben sämmtlich gelb oder orange, und zwar, da sie zu den sauren Farbstoffen gehören, nur aus saurem Bade; daher sind sie nur für Wolle und Seide anzuwenden. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* liefern sie Substanzen, welche durch Oxydationsmittel nicht mehr in die ursprünglichen Produkte zurück verwandelt werden können, weil die Nitrogruppen in Amidogruppen übergegangen sind. Die Nitrofarbstoffe schmecken meistens sehr bitter. Die nicht sulfurirten Nitrofarbstoffe haften nicht sehr stark an der Wollfaser und werden bereits durch kochendes Wasser wieder heruntergezogen, auch russen die mit diesen Farbstoffen erzielten Färbungen ab; bei den sulfurirten Nitrofarbstoffen ist dieses nicht der Fall. Koncentrirte Schwefelsäure löst die Nitrofarbstoffe mit gelber Farbe.

Pikrinsäure: $C_6H_3N_3O_7 = C_6H_2\left\{\begin{array}{l}[1]\,OH\\ [2]\,NO_2\\ [4]\,NO_2\\ [6]\,NO_2\end{array}\right. =$ (Benzolring mit OH, NO_2, NO_2, NO_2).

Die Pikrinsäure oder das α-Trinitrophenol ist der älteste künstliche organische Farbstoff. Schon 1771 beobachtete Woulfe, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Indigo ein Körper gebildet wird, welcher Seide gelb färbt. Von Hausmann[1]) wur-

[1]) Journal de Phys. 1788.

den 1788 der bittere Geschmack und die sauren Eigenschaften wahrgenommen. 1799 erhielt Welter[1]) dieselbe Substanz aus Seide und Salpetersäure in krystallisirtem Zustande und bemerkte auch, dass das Kalisalz explosiv ist. Die Beziehungen der später (1834) von Dumas[2]) genauer untersuchten und Pikrinsäure (von πικρός = bitter) genannten Säure zu dem Phenol wurden 1842 von Laurent[3]) festgestellt.

Bildung. Die Pikrinsäure entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol, o-Nitrophenol, p-Nitrophenol, α-Dinitrophenol, β-Dinitrophenol oder Phenolsulfosäure[4]). In letzterem Falle verläuft die Reaktion nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4(OH)SO_3H + 3\,HNO_3 = H_2SO_4 + C_6H_2(OH)(NO_2)_3 + 2\,H_2O.$$

Auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf viele andere Verbindungen der aromatischen Reihe, z. B. auf Anilin, Salicylsäure, Indigo etc., wird Pikrinsäure erhalten, ferner auf dieselbe Weise aus Harzen, Seide, Wolle, Leder und anderen komplicirt zusammengesetzten Körpern, welche demnach wahrscheinlich zu den aromatischen Substanzen gehören. Früher wurde sie nach den angegebenen Methoden aus Harzen, z. B. dem Botanybaiharz von *Xanthorea hastilis*, späterhin aus Phenol dargestellt. Heute dient die Phenolsulfosäure, welche weniger harzige Nebenprodukte als das Phenol liefert, als Ausgangsmaterial.

Darstellung. Man mischt gleiche Theile Phenol und koncentrirte Schwefelsäure von dem specifischen Gewichte 1,84 in Gefässen von Steingut, ausgebleieten Bütten oder gusseisernen, mit Rührer versehenen Apparaten, wie sie bei der Darstellung von Nitrobenzol Anwendung finden, und erwärmt das Gemenge auf 100° vermittelst Dampf. Arbeitet man in Steingutgefässen, so wird in diese zunächst koncentrirte Salpetersäure gebracht und letztere nach und nach mit der Phenolsulfosäure, welche man mit 2 Thln. Wasser verdünnt hat, versetzt. Bei der Anwendung von gusseisernen Apparaten, welche Rührer besitzen, lässt man die koncentrirte Salpetersäure in die Phenolsulfosäure, ohne die letztere mit Wasser zu verdünnen, einfliessen. Das Reaktionsprodukt erstarrt nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche filtrirt oder ausgeschleudert und dann einige Male mit kaltem Wasser gewaschen wird, um sie von der Schwefelsäure zu befreien. Man reinigt die so erhaltene Pikrinsäure entweder durch Umkrystallisiren aus Wasser, dem $^1/_{1000}$ Schwefelsäure zugesetzt ist, oder besser durch Ueberführen mit Soda in das Natriumsalz, Umkrystallisiren des letzteren und Zersetzen mit Salzsäure, Schwefelsäure oder Natriumdisulfat.

Eigenschaften. Die Pikrinsäure ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich.

---

[1]) Ann. chim. 29, 301. — [2]) Ann. (1834) 9, 80; (1841) 39, 350. — [3]) Ann. (1843) 43, 208. — [4]) R. Schmitt und Glutz, Ber. (1869) 2, 52; Monit. 1878, 1115.

Nach **Marchand** löst sie sich:

bei 5^0	in	160 Thln.	Wasser
„ 15^0	„	86	„ „
„ 20^0	„	81	„ „
„ 22^0	„	77	„ „
„ 26^0	„	73	„ „
„ 79^0	„	26	„ „

In Alkohol, Aether oder Benzol ist sie leicht löslich. Sie krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in blassgelben, stark glänzenden Blättchen oder Prismen, welche bei 122,5° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren; beim raschen Erhitzen tritt Verpuffung ein. Ihre Lösungen schmecken überaus bitter. Die Säure ist giftig.

Die Pikrinsäure zeigt, wie viele andere Nitrokörper, die Eigenschaft, sich mit einigen Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten zu mehr oder weniger beständigen molekularen Verbindungen zu vereinigen. Nähere Details vergl. Bd. 1, S. 158. In Betreff der dort gemachten Angaben ist zu berichtigen, dass nach neueren Untersuchungen von Lextreit[1]) Pikrinsäure sich auch mit Terpentinöl und Thymianöl vereinigt. Fünffachchlorphosphor verwandelt die Pikrinsäure in Trinitrochlorbenzol: $C_6H_2(NO_2)_3Cl$, welches gelbe, bei 83° schmelzende Nadeln bildet. Das Chloratom dieses Körpers kann leicht gegen andere Gruppen oder Atome ausgetauscht werden. Mit Ammoniak entsteht z. B. Trinitroamidobenzol (Pikramid): $C_6H_2(NO_2)_3NH_2$, mit Anilin Trinitrodiphenylamin: $C_6H_2(NO_2)_3.NH.C_6H_5$, mit Wasser Pikrinsäure. Reduktionsmittel führen je nach ihrer Art die Pikrinsäure in verschiedene Produkte über. Mit Schwefelammonium entsteht in alkoholischer Lösung das auch als brauner Farbstoff für Wolle und Seide benutzte Dinitroamido-phenol [Pikraminsäure][2]): $C_6H_2(NO_2)_2NH_2.OH$ (Schmelzpunkt 165°), welches mit Basen Salze liefert; mit wässerigem Schwefelammonium wird Nitrodiamidophenol: $C_6H_2(NO_2)(NH_2)_2OH$, gebildet, welches sich sowohl mit Basen als auch mit Säuren vereinigt. Jodwasserstoffsäure oder Zinn und Salzsäure verwandeln die Pikrinsäure in das nur mit Säuren Salze bildende Triamidophenol: $C_6H_2(NH_2)_3OH$. Das salzsaure Salz des letzteren färbt sich in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid tiefblau und liefert braune, blau schillernde Nadeln von salzsaurem Amido-diimidophenol: $C_6H_2(OH)(NH_2)(NH)_2.HCl$, die sich in Wasser mit blauer Farbe lösen. Cyankalium führt die Pikrinsäure in Isopurpursäure über. Chlorkalk liefert Chlorpikrin und Chloranil.

---

[1]) Chem.-techn. Centralanzeiger (1886) **4**, 109, 435. — [2]) Dingl. (1878) 229, 198.

Nachweis der Pikrinsäure. Die Pikrinsäure ist leicht durch ihren bitteren Geschmack, ihr Verhalten gegen thierische Faser, ihren Schmelzpunkt, die Schwerlöslichkeit ihres Kalisalzes zu erkennen. Als das beste Reagens auf Pikrinsäure empfiehlt Lea eine ammoniakalische Lösung von Kupfervitriol; der hierdurch hervorgebrachte Niederschlag ist noch bei einer Pikrinsäurelösung von 1.:5000 wahrnehmbar, während Cyankalium (Bildung von Isopurpursäure) und Schwefelkalium (Bildung von Nitrodiamidophenol) nur bei einer Verdünnung von 1:4000 bemerkbare Reaktionen zeigen.

Um Pikrinsäure im Bier nachzuweisen, schüttelt D. Vitali[1]) 10 ccm Bier mit 5 ccm Amylalkohol, verdunstet die amylalkoholische Lösung und prüft den Rückstand mit Cyankalium, Schwefelammonium, ammoniakalischem Kupfersulfat und Kaliumsalzen. Nach Fleck lässt sich ein Pikrinsäurezusatz im Bier auch fast quantitativ bestimmen, wenn man Bierextract mit Alkohol auszieht, die alkoholische Lösung verdunstet und den Rückstand wiederholt mit Aether extrahirt.

Fleck[2]) warnt davor, sich bei einer Prüfung des Bieres auf Pikrinsäure allein mit den landläufigen Methoden: Eintauchung eines Wollfadens in das angesäuerte Bier, Entfärbung mit Knochenkohle und Ausfällung mit Bleiessig, begnügen zu wollen, da auch reines Bier Wolle bleibend und echt gelb färbt, die thierische Kohle sowohl reines, wie mit Pikrinsäure versetztes Bier vollständig entfärbt und Bleiessig sowohl mit reinem als auch mit Pikrinsäure versetztem Bier völlig farblose Filtrate liefert. Uebrigens ertheilt ein Zusatz von nur 10 mg Pikrinsäure zu 1 Liter Bier demselben eine unausstehliche Bitterkeit, ohne die Farbe wesentlich zu ändern.

Prüfung der Pikrinsäure. Die Pikrinsäure des Handels enthält öfters grössere oder geringere Beimengungen, welche theils Nebenprodukte ihrer Bereitung sind und durch ungenügende Reinigung nicht entfernt wurden, theils in betrügerischer Absicht zugesetzt sind. Bei einer Prüfung der Pikrinsäure ist namentlich auf folgende Substanzen Rücksicht zu nehmen: 1. Harzartige Körper. Man löst 1 Thl. Pikrinsäure in 60 Thln. kochendem Wasser, setzt $^1/_{2000}$ ihres Gewichtes Schwefelsäure zu und filtrirt. Etwa vorhandenes Harz bleibt auf dem Filter zurück. 2. Oxalsäure, welche bei Anwesenheit geringer Mengen von der Fabrikation herstammen kann, lässt sich durch das Mikroskop erkennen, wobei die farblosen prismatischen Krystalle derselben leicht von den gelben rhombischen Blättchen der Pikrinsäure zu unterscheiden sind; sie lässt sich ferner leicht mit Kalkwasser resp. mit Ammoniak und Chlorcalcium ausfällen und bestimmen. 3. Salpeter, Glaubersalz oder Kochsalz bleiben beim Ausziehen der zu untersuchenden Pikrinsäure mit warmem Alkohol, bis derselbe farblos abläuft, zurück und können nach

[1]) Ber. (1877) 10, 83. — [2]) Chem. Zeit. (1880) 4, 470.

bekannten Methoden nachgewiesen werden. 4. Zucker kann in der Art bestimmt werden, dass man die Pikrinsäure genau mit kohlensaurem Kali neutralisirt, das Filtrat von dem pikrinsauren Kali vorsichtig im Wasserbade zur Trockne dampft und den Rückstand wiederholt mit starkem Alkohol auszieht. Das alkoholische Filtrat wird verdampft und der Rückstand auf Zucker, z. B. nach der Trommer'schen Zuckerprobe, untersucht.

Anwendung. Die Pikrinsäure findet ausgedehnte Anwendung in der Färberei.

Die Thierfaser (Seide, Wolle, Leder) wird direkt durch Pikrinsäure, am besten bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure, gefärbt, während die Pflanzenfaser (Baumwolle, Leinen) einer Beize (Albumin oder eine Mischung von Magnesiumacetat mit essigsaurer Thonerde) bedarf.

Dieses Verhalten kann zur Unterscheidung von Geweben dienen, resp. zur Prüfung auf Baumwolle in Seiden- oder Wollenstoffen. Wird die betreffende Stoffprobe — bei gefärbtem Zeuge müssen die Farben vorher zerstört werden — einige Minuten in eine koncentrirte Pikrinsäurelösung getaucht und dann mit Wasser abgewaschen, so zeigen sich alle Woll- und Seidenfäden gelb gefärbt, wogegen Leinen und Baumwolle weiss bleiben. Unter einer Lupe lässt sich das Verhältniss annähernd quantitativ feststellen.

Das Färbevermögen der Pikrinsäure ist ein sehr bedeutendes:

6,84 g krystallisirte Säure färben 1 kg Seide strohgelb,
3,73 g „ „ „ 1 kg „ citronengelb.

Die Pikrinsäure giebt auf Seide und Wolle ein grünliches Gelb; sie wird aber selten dazu benutzt, um diese Fasern rein gelb zu färben, da sie nicht licht- und luftecht genug ist und auch beim wiederholten Waschen abgeht. Für Baumwolle wird sie nicht verwendet. Seide wird gewöhnlich unter Zusatz von etwas Schwefelsäure bei 40° gefärbt. Wolle wird, um sie mit Pikrinsäure etwas echter zu färben, vorher durch Lösungen von Alaun oder Kaliumdichromat genommen. Wichtiger als zur Erzeugung von Reingelb ist die Anwendung der Pikrinsäure zu Mischfarben[1]). Dieselben werden entweder durch Ueberfärben schon gefärbter Zeuge hervorgebracht oder durch Färben aus einem Bade, welches gleichzeitig Pikrinsäure und einen anderen Farbstoff enthält. Auf diese Weise wird mit Fuchsin Orange oder Ponceau, mit Indigo-

---

[1]) Leeds Manufacturing Company in Brooklyn (D. R.-P. Nr. 26 186 vom 4. April 1883 ab; erloschen) bezeichnete als Echurin einen Farbstoff, der durch Einwirkung von 12 Thln. Salpetersäure von 36° B. auf ein inniges Gemenge von 3 Thln. Flavin mit 5 Thln. Pikrinsäure entsteht. Das dabei gebildete Nitroflavin mischt sich auf diese Weise inniger mit der Pikrinsäure.

carmin Grün, mit Methylviolett Olive erhalten. Die Pikrinsäure fällt Leim aus seinen wässerigen Lösungen in kleberigen, gelben, fadenziehenden Massen und besitzt die Eigenschaft, enthaarte thierische Haut in Leder zu verwandeln und gleichzeitig gelb zu färben. Zum Rothfärben von Holz, Leder, Knochen, Horn, Seide, Wolle und (mit Gelatine versetzt) als Dinte empfiehlt Puscher 4 g Pikrinsäure in 250 g kochendem Wasser zu lösen und mit 8,3 g Ammoniak zu versetzen, dann 2 g Fuchsin in 50 g Alkohol zu lösen, mit 375 g Wasser zu verdünnen, mit 58 g Ammoniak zu versetzen und schliesslich beide Flüssigkeiten zu mischen. Zum Färben genügt ein- bis zweimaliger Anstrich; Elfenbein und Knochen werden vorher in ein schwaches Salpetersäure- oder Salzsäurebad gebracht. Runde Gegenstände werden einige Zeit in die Beize gelegt, Holz kann vorher mit Kleister überzogen werden.

Nachweis von Pikrinsäure auf der Faser. Alle mit Pikrinsäure gefärbten Fasern schmecken bitter. Gelb gefärbte Zeuge werden beim Erwärmen mit Zinnchlorür und Alkali roth (Bildung von Pikraminsäure), desgleichen mit Cyankalium (Bildung von Isopurpursäure). Aus mit Mischfarben gefärbten Zeugen wird die Pikrinsäure zuerst durch Alkohol mit gelber Farbe abgezogen. Nach Verdampfen des Alkohols wird sie in der oben angegebenen Weise nachgewiesen.

Salze der Pikrinsäure. Die Pikrinsäure ist eine starke einbasische Säure. Bei Ersatz des Wasserstoffatoms in der Hydroxylgruppe durch Metalle oder Alkoholradikale entstehen die Salze oder Aether der Pikrinsäure.

Die pikrinsauren Salze (Pikrate) sind gelb oder röthlichgelb gefärbt, die Salze der Alkalien krystallisiren in Nadeln. Das Kaliumsalz: $C_6H_2(NO_2)_3OK$, ist in 340 Thln. Wasser von 6°, in 228 Thln. von 15° und in 14 Thln. von 100° löslich, fast unlöslich in Alkohol. Das Natriumsalz löst sich in 10 Thln. Wasser von 15°. Das Ammoniumsalz und das Bleisalz sind schwer löslich in Wasser.

Beim Erhitzen oder durch Stoss explodiren alle Pikrate aufs Heftigste. Sie finden daher in der Sprengtechnik [1]) und auch in der Feuerwerkerei ausgedehnte Anwendung.

Pikrinsaures Ammoniak liefert nach Dessignolle und Castelaz mit färbenden Metalloxyden farbige Flammen und zwar:

50 Thle. Ammoniumpikrat mit 50 Thln. pikrins. Eisen		eine gelbe Flamme
48 „ „ „ 52 „ salpeters. Baryt		„ grüne „
54 „ „ „ 46 „ salpeters. Strontian		„ rothe „

Für grünes bengalisches Feuer eignet sich nach Brugère eine Mischung von 25 Thln. pikrinsaurem Ammoniak, 67 Thln. salpetersaurem Baryt und 8 Thln. Schwefel.

---

[1]) Vergl. besonders: Das Schiesspulver, die Explosivkörper etc. von Upmann und E. v. Meyer, 1874, 49; ferner Böckmann, Die explosiven Stoffe (Hartleben), S. 217.

E. Jacobsen[1]) empfahl die Pikrate, namentlich die der besonders heftig explodirenden und die Flamme intensiv färbenden alkalischen Erden, zum Messen von Distanzen während der Nachtzeit bei Manövern und im Kriege. Zur Entzündung werden sie über freiem Feuer erhitzt, bis die Explosion eintritt.

Brugère's[2]) Pikratpulver besteht aus 54 Thln. pikrinsaurem Ammoniak und 46 Thln. Kalisalpeter; hiervon liefert 1 kg 480 l Gase; 2,6 g leisteten in einem Chassepotgewehr dasselbe wie die vorschriftsmässigen 5,5 g[3]) Schiesspulver. Abel empfahl dieses Pulver als Sprengladung für Bomben.

Eine von Sprengel[4]) entdeckte Klasse von Sprengstoffen, welche alle übrigen an Wirkung übertreffen soll, besteht in der Lösung von Pikrinsäure und anderen Nitrokörpern, z. B. Nitrobenzol, Dinitrobenzol, Nitronaphtalin etc., in starker Salpetersäure. Das Gemisch wird, entweder in flüssigem Zustande oder von Sand etc. aufgesogen, durch einen Zünder zum Explodiren gebracht.

Ein Verfahren zur Bereitung von Pulver unter Anwendung von frisch gefälltem pikrinsaurem Kali liess sich A. Dieckerhoff in Langerfeld patentiren (D. R.-P. 1954 vom 30. August 1877 ab). Man verfährt dabei, wie folgt.

Man löst in reinem, siedend heissem Wasser $1/8$ bis 2 oder mehrere Pfund chemisch reine krystallisirte Pikrinsäure auf und fügt dazu die doppelte Menge in heissem Wasser aufgelösten raffinirten Kalisalpeters. Aus dieser Mischung fällt pikrinsaures Kalium. Diesen Körper mischt man im feuchten oder getrockneten Zustande mit Kompositionen, aus welchen Schwarzpulver besteht, oder auch mit Mischungen, wie Schwarzpulver, zusammengesetzt aus Kalisalpeter, Natronsalpeter, Schwefel und Sägemehl, worin letzteres durch Holzkohle ersetzt sein kann, oder mit einer Mischung aus Kalisalpeter und Holzkohle, im Verhältnisse von 4 zu 1. Je nachdem man dieses neue Pulver schwach oder stark haben will, nimmt man $1/2$, 1, 2, 3, 4 bis 50 Proc. frisch gefälltes, pikrinsaures Kalium auf $99 1/2$, 99, 98, 97, 96 bis hinab zu 50 Proc. einer der vorgenannten Pulvermischungen. Nachdem beides gut zusammengemengt ist, feuchtet man diese ganze Mischung statt mit Wasser mit einer Lösung von Pikrinsäure und Kalisalpeter an, ohne dass aus dieser Mischung das pikrinsaure Kalium gewonnen ist, mahlt, stampft oder walzt es gut, körnt und trocknet das Ganze.

A. Nobel in Paris empfahl die Anwendung von komprimirtem Pulver, in Verbindung mit Zündpatronen aus Dynamit oder aus einem Gemenge von Schwarzpulver und Dynamit, Sprenggelatine, Schiesswolle, zweifach pikrinsaurem Baryt, Bleipikrat oder Kaliumpikrat für Sprengzwecke. (D. R.-P. Nr. 11 030 vom 6. Januar 1880 ab.)

Max Tschirner in San Francisco (Kalifornien) liess sich einige neue mit Pikrinsäure dargestellte Explosivstoffe patentiren (D. R.-P. Nr. 15 508 vom 6. Februar 1880 ab), welche an Stelle von Pikraten die freie Säure enthalten.

Der neue Explosivstoff ist zusammengesetzt aus:

1 Theil	Trinitrophenol,
5 Theilen	chlorsaurem Kalium,
1 Theil	Kohlen- oder Mineraltheer.

Beim Bilden des obigen Gemisches wird zuerst das Trinitrophenol mit dem Theer, dann das chlorsaure Kalium mit dem Gemisch von Nitrophenol und Theer verrieben. Man erhält dann einen steifen Teig.

---

[1]) Wagner's Jahresb. f. 1876, 508; Chem. techn. Repert. f. 1874, 197. — [2]) Compt. rend. 69, 716. — [3]) Die Pulverladung des Infanteriegewehrs, Mod. 71, beträgt 5 g. — [4]) Dingl. J. 212, 323; Wagner's Jahresb. f. 1875, 434.

Obiges Gemisch liefert einen sehr kräftigen Explosivstoff; ein weniger kräftiges Präparat kann aus denselben Ingredienzien in folgender Zusammensetzung dargestellt werden:

1 Theil	. . . .	Trinitrophenol,
2 Theile	. . . .	chlorsaures Kalium,
$^2/_3$ Theil	. . . .	Kohlentheer,

oder:

1 Theil	. . . .	Trinitrophenol,
1 Theil	. . . .	chlorsaures Kalium,
$^1/_3$ Theil	. . . .	Kohlentheer.

Statt des chlorsauren Kaliums kann auch Mangansuperoxyd oder übermangansaures Kali oder sonst ein übermangansaures Alkali in ungefähr denselben Portionen, wie oben angegeben, angewendet werden, je nachdem man einen mehr oder weniger starken Explosivstoff herstellen will. Auf diesem Wege erhält man ein explosives Gemisch, dem Feuchtigkeit und Wasser nichts schaden, welches also unter Wasser zur Explosion gebracht werden kann. Der Theer, welcher die Theilchen von Nitrophenol und chlorsaurem Kalium umgiebt, verhindert jede Wirkung der Feuchtigkeit auf dieselben und auf die ganze Masse. Das Gemisch wird in der gewöhnlichen Weise durch Perkussionskapseln (Zündhütchen) entzündet, doch kann dies auch durch einfaches Feuer (Zündschnur) geschehen. Obiger Sprengstoff erzeugt keine nachtheiligen Gase bei einer Explosion, der Bergmann kann daher ohne Gefahr auch nach der Explosion in der Grube bleiben. Nicht zu unterschätzen ist, dass die einzelnen Bestandtheile des Gemisches für sich allein absolut inexplosibel sind, die Darstellung des Gemisches daher ganz ohne Gefahr ist. Die Erhöhung der Temperatur ruft keine Selbstentzündung hervor, wie solche bei jenen Gemischen vorkommt, welche pikrinsaure Salze enthalten.

Flavaurin: $C_6H_2N_2O_8SNa_2 = C_6H_2\begin{cases}(NO_2)_2\\ ONa\\ SO_3Na\end{cases}$.

Unter diesem Namen bringt die Leipziger Anilinfabrik Beyer und Kegel einen Farbstoff in den Handel, welcher aus dem Ammoniaksalz oder Natronsalz der Dinitrophenolsulfosäure besteht. Nach dem (jetzt erloschenen) Patent Nr. 27 271 der genannten Firma wird der Farbstoff durch Kochen der Mononitrophenol-p-sulfosäure resp. Mono-nitrophenol-o-sulfosäure oder Phenoldisulfosäure mit verdünnter Salpetersäure erhalten [1]). Daneben bildet sich Dinitrophenol.

Darstellung. 100 Thle. mononitrophenolsulfosaures Kali werden mit einem Gemisch von 100 Thln. Salpeter, 100 Thln. Schwefelsäure und 500 Thln. Wasser bis zum Aufhören der Gasentwickelung gekocht und heiss filtrirt. Der Farbstoff krystallisirt aus. Wendet man phenolparasulfosaures Kali an, so kommen auf 100 Thle. desselben 168 Thle. Salpeter, 200 Thle. Schwefelsäure und 500 Thle. Wasser zur Anwendung. Das dinitrophenol-o-sulfosaure

---

[1]) Vergl. Post, Ber. (1874) 7, 1323.

Kali wird ebenso dargestellt. Es krystallisirt jedoch weniger vollständig aus, weil es leichter löslich ist. Der in Lösung bleibende Rest wird daher durch Eindampfen nach theilweisem Neutralisiren oder durch Ausfällen der Schwefelsäure mit überschüssigem Chlorbaryum durch Zusatz von Natronlauge als schwer lösliches basisches Barytsalz gewonnen, welches durch Umsetzen mit schwefelsaurem Natron oder Kali in die entsprechenden Alkalisalze verwandelt wird.

Das Handelsprodukt bildet ein gelbrothes Pulver, welches sich in Wasser leicht mit gelber Farbe löst. Beim Erhitzen verpufft es nicht, bläht sich aber stark auf. Salzsäure färbt die wässerige Lösung weinroth, Natronlauge färbt sie etwas dunkler. Ein Zusatz von Zinkstaub zu der wässerigen alkalischen Lösung verursacht Braunfärbung, beim Kochen tritt Entfärbung ein. Koncentrirte Schwefelsäure löst das Flavaurin mit weinrother Farbe. Auf Zusatz von Wasser entsteht eine farblose Lösung.

Viktoriagelb [1]): $C_6H_2(NO_2)_2.CH_3.OK$.

Unter den Namen Viktoriagelb, Viktoriaorange, Goldgelb, Safransurrogat, Anilinorange, Jaune anglais etc. kommt ein 1869 von Mittentzwey in Pölbitz bei Zwickau entdeckter Farbstoff in den Handel, welcher im Wesentlichen aus dem Kaliumsalz oder Ammoniaksalz eines Dinitrokresols besteht. Er wird entweder aus Toluidin oder aus Kresolsulfosäure und koncentrirter Salpetersäure dargestellt und enthält, je nachdem das angewendete Toluidin reicher an o- oder p-Toluidin, resp. das Kresol reicher an o- oder p-Kresol war, mehr oder weniger das Kalisalz des Dinitro-o-kresols (Schmelzp. 86°) oder Dinitro-p-kresols (Schmelzp. 84°).

Darstellung. 500 g Kresol von dem spec. Gew. 1,04 und einem wesentlich bei 195° liegenden Siedepunkt, werden etwa 8 Stunden mit 1500 g Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf wird das Produkt in Wasser gegossen und zunächst mit ca. 200 g Witherit in das Barytsalz, letzteres dann mit 400 g Soda in das Natronsalz der Kresolsulfosäure übergeführt. Von dem gut getrockneten Natronsalz wird je 1 Kilo in 3 kg Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. rasch eingetragen, damit die Reaktion energisch verlaufe, weil sich sonst Mononitroverbindungen bilden. Man giesst in Wasser und neutralisirt mit Potasche, wobei das Kalisalz des Dinitrokresols auskrystallisirt.

Je nach der Anwendung von o- oder p-Kresol enthält man das mehr roth aussehende Safransurrogat (aus p-Kresol) oder das mehr gelb aussehende Viktoriagelb (aus o-Kresol). Das Kalisalz (Krystalle) verpufft beim Erhitzen, das Ammoniaksalz verbrennt ohne Ver-

---

[1]) Ber. (1869) **2**, 206, 581; (1873) **6**, 974; (1874) **7**, 176; (1875) **8**, 685; (1881) **14**, 567, 898, 986; (1882) **15**, 1858; (1884) **17**, 370, 608; (1885) **18**, 252.

Letzterer bildet ein orangegelbes, beim Erhitzen verpuffendes Pulver, ist leicht in Wasser, Alkohol und Glycerin löslich und färbt Wolle und Seide direkt ohne Beizung in neutralem oder schwach alkalischem Bade dunkelgoldgelb bis orange.

Zinalin.

M. Vogel[1]) erhielt bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Rosanilin in alkoholischer Lösung einen gelben Farbstoff, welchen er als Zinalin bezeichnete. Letzteres ist in kaltem Wasser unlöslich, von heissem Wasser wird es wenig aufgenommen. In Alkalien ist es leicht löslich. Der Farbstoff, welcher eine Zeit lang als Holzfarbe Anwendung gefunden haben soll, färbt Wolle und Seide gelb.

Das Zinalin schmilzt schon unter 100°, bei höherer Temperatur stösst es gelbe Dämpfe aus, entzündet sich plötzlich und verpufft mit schwachem Geräusch. Es ist aller Wahrscheinlichkeit nach ein Nitroderivat der Rosolsäure. M. Vogel giebt ihm die Formel $C_{20}H_{19}N_2O_6$.

Palatinorange: $C_{12}H_{12}N_6O_{10} = C_{12}H_4(NO_2)_4(O.NH_4)_2$.

Die Säure des Palatinorange oder das Tetranitro-γ-diphenol[2]) entsteht bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf γ-Diphenol oder auf Benzidin und bildet gelbe, bei 220° schmelzende Nadeln. Bei längerer Behandlung mit koncentrirter Salpetersäure geht es in Pikrinsäure und Oxalsäure über. Essigsäureanhydrid liefert eine bei 227° schmelzende Acetylverbindung.

Der eigentliche Farbstoff, das Ammoniaksalz des Tetranitro-γ-diphenols, ist in Wasser löslich und bildet einen echten Farbstoff, welcher Wolle und Seide schön orangegelb färbt. Er kann als Ersatz für Kurkuma und Gelbholz dienen und liefert mit anderen Farbstoffen Mischfarben. Das Färben geschieht in kochendem, mit wenig Schwefelsäure oder Essigsäure angesäuertem Bade.

Dieser 1869 von Caro entdeckte Farbstoff wurde eine Zeit lang von der Badischen Anilin- und Sodafabrik dargestellt.

Martiusgelb: $C_{10}H_5N_2O_5Na$ oder $C_{10}H_9N_3O_5$.

Dieser auch unter den Namen Naphtalingelb, Manchestergelb, Jaune d'or, Safrangelb bekannte Farbstoff bildet das Ammoniaksalz, Natronsalz oder seltener Kalksalz des Dinitro-α-naphtols. Er wurde 1864 von C. A. Martius entdeckt.

---

[1]) Die Entwickelung der Anilin-Industrie; 2. Aufl., Leipzig 1870, S. 100. — [2]) H. Schmidt und G. Schultz, Ann. (1881) 207, 335.

Dinitro-α-naphtol: $C_{10}H_5(NO_2)_2OH = C_6H_4\begin{cases}[1]C(OH) = C(NO_2) \\ \quad\quad\quad | \\ [2]C(NO_2) = CH\end{cases}$,

entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf α-Naphtol [1]), α-Nitroso-α-naphtol, β-Nitroso-α-naphtol [2]), α-Nitro-α-naphtol, β-Nitro-α-naphtol [3]), α-Naphtylamin [4]) oder α-Naphtolsulfosäure [5]). Es wurde auch beim Kochen von Dinitroacetnaphtalid oder Dinitrobenz-α-naphtalid [6]) mit Kali erhalten.

Darstellung. 1. Man setzt nach Martius zu einer sauren, verdünnten Lösung von salzsaurem α-Naphtylamin so lange eine verdünnte Lösung von Kaliumnitrit, bis eine Probe auf Zusatz von Alkalien einen kirschrothen Niederschlag von Amidoazonaphtalin erzeugt. Hierauf wird Salpetersäure hinzugefügt und allmälig zum Kochen erhitzt. Schon bei 50° beginnt unter Trübung der Flüssigkeit eine heftige Gasentwickelung, und allmälig scheiden sich auf der Oberfläche feine, gelbe Krystalle ab. Letztere werden abfiltrirt und aus Alhohol umkrystallisirt. 2. Nach Balló [7]) wird 1 Thl. α-Naphtylamin mit 4 bis 6 Thln. koncentrirter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,35 übergossen. Das Gemisch erhitzt sich von selbst, und es entweichen auch öfters rothe Dämpfe. Das Endprodukt ist eine braune, leichte Substanz, welche auf der braun gefärbten Säure schwimmt. Letztere wird mit Wasser verdünnt und bis zum Kochen erhitzt. Dabei scheidet sich noch etwas Farbstoff in reinem Zustande ab. 3. Man löst α-Naphtol in der gleichen Gewichtsmenge koncentrirter Schwefelsäure auf und erwärmt diese Lösung mit verdünnter Salpetersäure. Beim Erkalten krystallisirt das Dinitro-α-naphtol aus [Darmstädter und Wichelhaus [8])]. 4. α-Naphtol wird mit einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure bei 100° behandelt.

Das Dinitro-α-naphtol ist schwer in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol löslich und krystallisirt aus Alkohol in feinen, hellgelben Nadeln, welche bei 138° schmelzen. Mit den Wasserdämpfen geht es nicht über. Kalte koncentrirte Salpetersäure löst es ohne Zersetzung; beim anhaltenden Kochen entsteht Oxalsäure und Phtalsäure. Wird eine Lösung von Dinitro-α-naphtol in koncentrirter Schwefelsäure mit rauchender Salpetersäure behandelt, so bildet sich Trinitro-α-naphtol. Zinn und Salzsäure reducirt es zu Diamido-α-naphtol. Wird eine Lösung von Dinitro-α-naphtol mit einer wässerigen Lösung von Cyankalium zusammengebracht, so entsteht die der Isopurpursäure vergleichbare Naphtylpurpursäure [9]): $C_{11}H_7N_3O_4$, und

---

[1]) Martius, Englisches Patent 2785/1864; Wagner's Jahresber. 1867, 599; Zeitschr. (1868), N. F., 4, 80. — [2]) Fuchs, Ber. (1875) 8, 629. — [3]) Liebermann und Dittler, Ann. (1876) 183, 249, 273. — [4]) Balló, Zeitschr. (1870), N. F., 6, 51; Ber. (1870) 3, 288. — [5]) Darmstädter und Wichelhaus, Ann. (1869) 152, 299. — [6]) Hübner, Ann. (1881) 208, 332. — [7]) Das Naphtalin und seine Derivate, Braunschweig (Friedrich Vieweg u. Sohn) 1870, 64; Ber. (1870) 3, 288. — [8]) Ber. (1869) 2, 113. — [9]) v. Sommaruga, Ann. (1871) 157, 328.

Letzterer bildet ein orangegelbes, beim Erhitzen verpuffendes Pulver, ist leicht in Wasser, Alkohol und Glycerin löslich und färbt Wolle und Seide direkt ohne Beizung in neutralem oder schwach alkalischem Bade dunkelgoldgelb bis orange.

Zinalin.

M. Vogel[1]) erhielt bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Rosanilin in alkoholischer Lösung einen gelben Farbstoff, welchen er als Zinalin bezeichnete. Letzteres ist in kaltem Wasser unlöslich, von heissem Wasser wird es wenig aufgenommen. In Alkalien ist es leicht löslich. Der Farbstoff, welcher eine Zeit lang als Holzfarbe Anwendung gefunden haben soll, färbt Wolle und Seide gelb.

Das Zinalin schmilzt schon unter 100°, bei höherer Temperatur stösst es gelbe Dämpfe aus, entzündet sich plötzlich und verpufft mit schwachem Geräusch. Es ist aller Wahrscheinlichkeit nach ein Nitroderivat der Rosolsäure. M. Vogel giebt ihm die Formel $C_{20}H_{19}N_2O_6$.

Palatinorange: $C_{12}H_{12}N_6O_{10} = C_{12}H_4(NO_2)_4(O.NH_4)_2$.

Die Säure des Palatinorange oder das Tetranitro-γ-diphenol[2]) entsteht bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf γ-Diphenol oder auf Benzidin und bildet gelbe, bei 220° schmelzende Nadeln. Bei längerer Behandlung mit koncentrirter Salpetersäure geht es in Pikrinsäure und Oxalsäure über. Essigsäureanhydrid liefert eine bei 227° schmelzende Acetylverbindung.

Der eigentliche Farbstoff, das Ammoniaksalz des Tetranitro-γ-diphenols, ist in Wasser löslich und bildet einen echten Farbstoff, welcher Wolle und Seide schön orangegelb färbt. Er kann als Ersatz für Kurkuma und Gelbholz dienen und liefert mit anderen Farbstoffen Mischfarben. Das Färben geschieht in kochendem, mit wenig Schwefelsäure oder Essigsäure angesäuertem Bade.

Dieser 1869 von Caro entdeckte Farbstoff wurde eine Zeit lang von der Badischen Anilin- und Sodafabrik dargestellt.

Martiusgelb: $C_{10}H_5N_2O_5Na$ oder $C_{10}H_9N_3O_5$.

Dieser auch unter den Namen Naphtalingelb, Manchestergelb, Jaune d'or, Safrangelb bekannte Farbstoff bildet das Ammoniaksalz, Natronsalz oder seltener Kalksalz des Dinitro-α-naphtols. Er wurde 1864 von C. A. Martius entdeckt.

---

[1]) Die Entwickelung der Anilin-Industrie; 2. Aufl., Leipzig 1870, S. 100. — [2]) H. Schmidt und G. Schultz, Ann. (1881) 207, 335.

Dinitro-α-naphtol: $C_{10}H_5(NO_2)_2OH = C_6H_4\begin{cases}[1]C(OH) = C(NO_2)\\ \qquad\qquad\qquad | \\ [2]C(NO_2) = CH\end{cases}$,

entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf α-Naphtol [1]), α-Nitroso-α-naphtol, β-Nitroso-α-naphtol [2]), α-Nitro-α-naphtol, β-Nitro-α-naphtol [3]), α-Naphtylamin [4]) oder α-Naphtolsulfosäure [5]). Es wurde auch beim Kochen von Dinitroacetnaphtalid oder Dinitrobenz-α-naphtalid [6]) mit Kali erhalten.

Darstellung. 1. Man setzt nach Martius zu einer sauren, verdünnten Lösung von salzsaurem α-Naphtylamin so lange eine verdünnte Lösung von Kaliumnitrit, bis eine Probe auf Zusatz von Alkalien einen kirschrothen Niederschlag von Amidoazonaphtalin erzeugt. Hierauf wird Salpetersäure hinzugefügt und allmälig zum Kochen erhitzt. Schon bei 50° beginnt unter Trübung der Flüssigkeit eine heftige Gasentwickelung, und allmälig scheiden sich auf der Oberfläche feine, gelbe Krystalle ab. Letztere werden abfiltrirt und aus Alhohol umkrystallisirt. 2. Nach Balló [7]) wird 1 Thl. α-Naphtylamin mit 4 bis 6 Thln. koncentrirter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,35 übergossen. Das Gemisch erhitzt sich von selbst, und es entweichen auch öfters rothe Dämpfe. Das Endprodukt ist eine braune, leichte Substanz, welche auf der braun gefärbten Säure schwimmt. Letztere wird mit Wasser verdünnt und bis zum Kochen erhitzt. Dabei scheidet sich noch etwas Farbstoff in reinem Zustande ab. 3. Man löst α-Naphtol in der gleichen Gewichtsmenge koncentrirter Schwefelsäure auf und erwärmt diese Lösung mit verdünnter Salpetersäure. Beim Erkalten krystallisirt das Dinitro-α-naphtol aus [Darmstädter und Wichelhaus [8])]. 4. α-Naphtol wird mit einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure bei 100° behandelt.

Das Dinitro-α-naphtol ist schwer in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol löslich und krystallisirt aus Alkohol in feinen, hellgelben Nadeln, welche bei 138° schmelzen. Mit den Wasserdämpfen geht es nicht über. Kalte koncentrirte Salpetersäure löst es ohne Zersetzung; beim anhaltenden Kochen entsteht Oxalsäure und Phtalsäure. Wird eine Lösung von Dinitro-α-naphtol in koncentrirter Schwefelsäure mit rauchender Salpetersäure behandelt, so bildet sich Trinitro-α-naphtol. Zinn und Salzsäure reducirt es zu Diamido-α-naphtol. Wird eine Lösung von Dinitro-α-naphtol mit einer wässerigen Lösung von Cyankalium zusammengebracht, so entsteht die der Isopurpursäure vergleichbare Naphtylpurpursäure [9]): $C_{11}H_7N_3O_4$, und

---

1) Martius, Englisches Patent 2785/1864; Wagner's Jahresber. 1867, 599; Zeitschr. (1868), N. F., 4, 80. — 2) Fuchs, Ber. (1875) 8, 629. — 3) Liebermann und Dittler, Ann. (1876) 183, 249, 273. — 4) Balló, Zeitschr. (1870), N. F., 6, 51; Ber. (1870) 3, 288. — 5) Darmstädter und Wichelhaus, Ann. (1869) 152, 299. — 6) Hübner, Ann. (1881) 208, 332. — 7) Das Naphtalin und seine Derivate, Braunschweig (Friedrich Vieweg u. Sohn) 1870, 64; Ber. (1870) 3, 288. — 8) Ber. (1869) 2, 113. — 9) v. Sommaruga, Ann. (1871) 157, 328.

Indophan: $C_{22}H_{10}N_4O_4$. Mit einer alkoholischen Lösung von Cyankalium wird nur Naphtylpurpursäure erhalten.

Salze. Das Dinitro-α-naphtol ist eine starke Säure, welche leicht die Kohlensäure aus Karbonaten austreibt. Die Salze sind orangegelb oder mennigroth und sind in Wasser, einige auch in Alkohol löslich. Bei Zusatz von Salzsäure werden die Lösungen des Martiusgelb unter Abscheidung der Säure entfärbt. Ammoniak verändert sie nicht, mit Kalilauge oder Natronlauge entstehen orangerothe Fällungen. Bei Gegenwart von Pikrinsäure in dem Martiusgelb sind die mit Salzsäure versetzten Lösungen nach dem Filtriren intensiv gelb gefärbt. Das Natriumsalz: $C_{10}H_5(NO_2)_2ONa + H_2O$, bildet kleine, gelbrothe, in Wasser leicht lösliche Nadeln, das in Wasser ziemlich schwer lösliche Kalksalz: $[C_{10}H_5(NO_2)_2O]_2Ca + 6H_2O$, ein gelbes krystallinisches Pulver. Sie werden für sich oder mit anderen Farbstoffen gemischt in der Wollfärberei, bei Woll- und Teppichdruck angewendet und zeichnen sich durch eine sehr brillante goldgelbe Nüance aus. Die Güte des Handelsproduktes wird durch Probefärben ermittelt. Der Farbstoff wird von der Faser durch Wasser abgezogen; die erhaltene Lösung wird auf Zusatz von Salzsäure entfärbt. Wird eine gefärbte Probe in weisses Papier eingewickelt und auf 120° erwärmt, so färbt sich das Papier durch verflüchtigten Farbstoff gelb.

Die Konstitution des Dinitro-α-naphtols ergiebt sich aus folgenden Versuchen. Das bei 224° schmelzende, schwer lösliche α-Nitrobenz-α-naphtalid liefert beim Kochen mit Kalilauge das bei 164° schmelzende α-Nitro-α-naphtol und bei der Reduktion ein bei 186° schmelzendes α-Amido-benz-α-naphtalid. Das in Alkohol leicht lösliche β-Nitrobenz-α-naphtalid, aus welchem beim Kochen mit Kalilauge β-Nitro-α-naphtol (Schmelzp. 128°) entsteht, geht bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in eine bei 210° schmelzende Anhydrobase: $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_5$, über. Es nehmen daher die Stickstoffatome in demselben die Orthostellung ein. Hieraus folgt, dass auch die Stickstoffatome des dem β-Nitrobenz-α-naphtalid analogen β-Nitroacet-α-naphtalids die Orthostellung inne haben müssen. Hieraus folgt die Orthostellung der Hydroxylgruppe und Nitrogruppe in β-Nitro-α-naphtol (Schmelzp. 128°) und ergiebt sich, dass alle anderen mit dem letzteren in näherer Beziehung stehenden Diderivate des Naphtalins der Orthoreihe angehören.

Wird das α-Nitrobenz-α-naphtalid weiter nitrirt, so erhält man ein bei 252° schmelzendes Dinitrobenz-α-naphtalid. Dasselbe geht beim häufigen Umkrystallisiren aus Eisessig in das bei 250,5° schmelzende Dinitroacet-α-naphtalid über. Beim Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniak auf 150° liefert letzteres ein bei 233° schmelzendes Dinitro-α-naphtylamin: $C_{10}H_5(NO_2)_2NH_2$. Beim Kochen des Dinitrobenz-α-naphtylamins (Schmelzp. 252°) mit Alkalilauge entsteht das bei 138° schmelzende Dinitro-α-naphtol, welches auch aus α-Nitro-α-naphtol und aus β-Nitro-α-naphtol entsteht und bei der Oxydation in Phtalsäure übergeht. Da nun in dem β-Nitro-α-naphtol die Nitro- und die Hydroxylgruppe sich an demselben Kerne befinden, so kommt ihm folgende Konstitution: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C(OH) = C(NO_2)\\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ [2]CH \quad = CH\end{matrix}\right.$, zu. Es ergeben sich für die oben erwähnten und damit in Zusammenhang stehenden Substanzen darnach folgende Formeln:

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]C(NH_2) = CH \\ \qquad\qquad\quad | \\ [2]C(NO_2) = CH\end{array}\right.$$

(α-Nitro-α-naphtylamin; Schmelzp. 191°)

Acetylderivat: Schmelzp. 171°.
Benzoylderivat: „ 224°.

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]C(NH_2) = C(NO_2) \\ \qquad\qquad\quad | \\ [2]CH \quad\; = CH\end{array}\right.$$

(β-Nitro-α-naphtylamin; Schmelzp. 158°)

Acetylderivat: Schmelzp. 171°.
Benzoylderivat: „ 174,5°.

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]C(OH) \;\;= CH \\ \qquad\qquad\quad | \\ [2]C(NO_2) = CH\end{array}\right.$$

(α-Nitro-α-naphtol; Schmelzp. 164°)

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]C(OH) = C(NO_2) \\ \qquad\qquad\quad | \\ [2]CH \quad\; = CH\end{array}\right.$$

(β-Nitro-α-naphtol; Schmelzp. 128°)

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]C(OH) = CH \\ \qquad\qquad\quad | \\ [2]C(NO) = CH\end{array}\right.$$

(α-Nitroso-α-naphtol; Schmelzp. 175 bis 185°)

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]C(OH) = C(NO) \\ \qquad\qquad\quad | \\ [2]CH \quad\; = CH\end{array}\right.$$

(β-Nitroso-α-naphtol; Schmelzp. 145 bis 150°)

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]C(NH_2) = C(NO_2) \\ \qquad\qquad\quad | \\ [2]C(NO_2) = CH\end{array}\right.$$

(Dinitro-α-naphtylamin; Schmelzp. 233°)

Acetylverbindung: Schmelzp. 250,5°. Benzoylverbindung: Schmelzp. 252°.

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]C(OH) \;\;= C(NO_2) \\ \qquad\qquad\quad | \\ [2]C(NO_2) = CH\end{array}\right.$$

(Dinitro-α-naphtol; Schmelzp. 138°)

Trinitro-α-naphtol[1]): $C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]C(OH) \;\;= C(NO_2) \\ \qquad\qquad\quad | \\ [2]C(NO_2) = CH \\ [3]NO_2\end{array}\right.$ oder

$$C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]C(OH) \;\;= C(NO_2) \\ \qquad\qquad\quad | \\ [2]C(NO_2) = CH \\ [6]NO_2\end{array}\right. ,$$

entsteht beim Nitriren von Dinitro-α-naphtol oder beim Behandeln von Trinitrobromnaphtalin (Schmelzp. 184,5°) mit Kalilauge.

Darstellung. 1 Thl. Dinitro-α-naphtol wird in 10 bis 15 Thln. koncentrirter Schwefelsäure vertheilt und unter Umrühren und guter Abkühlung mit $1^1/_3$- bis $1^1/_2$mal so viel rauchender Salpetersäure, als die Theorie verlangt, versetzt. Die Salpetersäure wird am besten vorher in koncentrirter Schwefelsäure gelöst. Man lässt das Gemisch, unter wiederholtem Umrühren, circa 10 Tage in der Kälte stehen und giesst es dann in viel kaltes Wasser. Der ausfallende Niederschlag wird abfiltrirt und nach dem Abpressen wiederholt mit Alkohol oder Eisessig ausgekocht. Dabei geht unverändertes Dinitro-α-naphtol in Lösung, während das Trinitro-α-naphtol zurückbleibt. Letzteres wird schliesslich aus viel Eisessig umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt 84 Proc. der theoretischen.

Es ist in 364 Thln. kaltem, leichter in heissem Eisessig löslich und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in kleinen, hellgelben Blättchen oder

---

[1]) Eckstrand, Ber. (1878) **11**, 161; Diehl und Merz, ibid. (1878) **11**, 1661; Labhardt, ibid. (1879) **12**, 680.

Prismen, welche bei 177° schmelzen. Von Wasser, Alkohol und Benzol wird es nur wenig aufgenommen. Zinn und Salzsäure reduciren es zu Triamido-α-naphtol. Von Kaliumpermanganat wird es zu Nitrophtalsäure (Schmelzp. 216°) oxydirt.

Das Ammoniumsalz: $C_{10}H_9N_3O_8 = C_{10}H_5\begin{cases}(NO_2)_3\\O.NH_4\end{cases}$, bildet orangegelbe Nadeln, ist in 633 Thln. kaltem Wasser löslich. Es verpufft nicht beim Erhitzen. Das Kaliumsalz krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in rothen Blättchen oder Nadeln. Es löst sich in 397 Thln. kaltem Wasser. Das mit 1 Mol. H_2O in rothen Prismen krystallisirende Natriumsalz: $C_{10}H_5N_3O_8Na$, welches beim Erhitzen verpufft, löst sich in 35 Thln. Wasser. Das Calciumsalz, mit 3½ H_2O krystallisirend, ist in 265 Thln. Wasser löslich.

Heliochrysin oder Sonnengold.

Dieser von Merz und Weith entdeckte Farbstoff wurde eine Zeit lang von den Farbwerken, vorm. Meister, Lucius und Brüning in den Handel gebracht. Da er jedoch nicht genügend lichtecht ist, so wird er nicht mehr dargestellt.

Er bildet das Natriumsalz des Tetranitro-α-naphtols: $C_{10}H_3(NO_2)_4O.Na$, und wird erhalten, indem man das Tetradinitro-α-bromnaphtalin mit warmer Sodalösung digerirt.

Darstellung. Nach dem bereits erloschenen, deutschen Patent Nr. 14954 vom 17. Decbr. 1880 der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning[1]) verfährt man, wie folgt: 3 Thle. Monobromnaphtalin (Bd. 1, S. 233) werden in 12 Thle. rauchende Salpetersäure vorsichtig eingetragen. Nach längerer Einwirkung verdünnt man das Reaktionsprodukt mit viel Wasser und wäscht die ausgeschiedenen Nitroprodukte genügend mit Wasser, dann, um Nebenprodukte zu entfernen, mit Ligroïn, Benzol, Alkohol oder ähnlichen Flüssigkeiten aus. Das so erhaltene Dinitrobromnaphtalin wird hierauf in die achtfache Menge einer Mischung gleicher Theile englischer Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure eingetragen und einige Zeit erwärmt. Dann wird die ganze Masse in Wasser gegossen, der Niederschlag ausgewaschen und von Wasser möglichst befreit. Man erhält ein Gemisch isomerer Tetranitromonobromnaphtaline, von denen das in den obigen Farbstoff übergehende sich durch seine grössere Löslichkeit in verschiedenen Medien, zum Beispiel Eisessig, Benzol, Essigäther, Aceton u. s. w., auszeichnet und leicht isolirt werden kann. Hierauf wird es mit warmer Sodalösung digerirt, wobei das Natriumsalz des Tetranitronaphtols entsteht, welches durch Krystallisation gereinigt wird.

Dinitro-β-naphtol: $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$.

Das zuerst von Wallach und Wichelhaus erhaltene Dinitro-β-naphtol entsteht nach Graebe und Drews[2]) leicht nach folgender Vorschrift: 50 g β-Naphtylamin werden unter Zusatz von 30 bis 35 ccm Salzsäure von 1,19 spec. Gew. in ein Liter heissem Wasser gelöst und nach dem Abkühlen auf 30 bis 40° mit einem Gemisch von 100 g koncentrirter Schwefelsäure und 1 Liter Wasser versetzt und dann die Flüssigkeit, in der das schwefelsaure

[1]) Vergl. Ber. (1881) 14, 2078; (1882) 15, 2721. — [2]) Ber. (1884) 17, 1170.

Salz suspendirt ist, bis auf drei Liter mit Wasser verdünnt. Nach dem Abkühlen auf etwa 15° werden 25 g Natriumnitrit in Wasser gelöst zugegeben. Es tritt in kürzester Zeit vollständige Lösung ein. Die Flüssigkeit wird dann mit 400 ccm Salpetersäure von 1,35 gekocht. Unter lebhafter Stickstoffentwickelung scheidet sich aus der heissen Lösung sofort das Dinitronaphtol aus. Dasselbe wird zur Reinigung in verdünnter Kalilauge gelöst und das erhaltene krystallisirte Salz mit Salzsäure zersetzt.

Das Dinitro-β-naphtol schmilzt bei 194°.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Salpetersäure liefert es die bei 160° schmelzende β-Nitrophtalsäure (Bd. I, S. 141). Das Kaliumsalz: $C_{10}H_5(NO_2)_2OK + 2H_2O$, krystallisirt in gelben Nadeln. Es verliert sein Krystallwasser schon nach und nach im Exsiccator, rasch bei 100° und nimmt dann eine zinnoberrothe Farbe an. Das Natriumsalz gleicht dem Kaliumsalz, ist aber etwas löslicher. Der in Alkohol leicht lösliche Aethyläther schmilzt bei 138°.

Naphtolgelb S: $C_{10}H_4N_2O_8SNa_2$.

Dieser Farbstoff, welcher auch unter den Namen Naphtolgelb, Citronin, Säuregelb S in den Handel kommt, ist das Kalksalz, Natronsalz oder Ammoniaksalz der

$$\text{Dinitro-}\alpha\text{-naphtolsulfosäure: } C_6H_3\begin{cases}[1]C(OH) = C.NO_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ [2]C(NO_2) = CH \\ [?]SO_3H\end{cases}.$$

Durch Behandeln von α-Naphtolmonosulfosäuren mit Salpetersäure wird stets nur Dinitro-α-naphtol aber keine nitrirte α-Naphtolsulfosäure erhalten. Wird dagegen die Einwirkung der Schwefelsäure auf das α-Naphtol bis über die Bildung der Monosulfosäuren hinaus gesteigert, so beobachtet man die Abnahme der Fähigkeit, Dinitro-α-naphtol zu bilden, indem Sulfogruppen eintreten, die sich nicht mehr gegen die Nitrogruppe austauschen. Schliesslich wird ein Punkt erreicht, bei dem eine nitrirte Probe nach dem Verdünnen mit Wasser klar bleibt und auf Zusatz von überschüssigem Kalihydrat das Kaliumsalz der Dinitronaphtolsulfosäure ausscheidet. In diesem Stadium ist neben anderen Sulfosäuren in überwiegender Menge eine Trisulfosäure des Naphtols entstanden.

Auf dieser Beobachtung beruht das Verfahren zur Darstellung des Naphtolgelbs S, welches der Badischen Anilin- und Sodafabrik patentirt[1]) ist. (D. R.-P. Nr. 10785 vom 28. Decbr. 1879 ab.)

[1]) Die Patentansprüche lauten: 1. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren des α-Naphtols, insbesondere der Naphtoltrisulfosäure, welche bei der Behandlung mit Salpetersäure kein Binitronaphtol, sondern dessen Sulfosäuren entstehen lassen.

2. Verfahren zur Darstellung der Nitrosulfosäuren des α-Naphtols und insbesondere der Binitronaphtolsulfosäuren durch Nitriren der vorerwähnten Naphtolsulfosäuren.

Offenbar in engem Zusammenhange mit dem soeben erwähnten Verfahren steht dasjenige, welches die Farbwerke, vorm. Meister Lucius und Brüning in ihrem jetzt erloschenen Patente Nr. 22545 beschrieben. Nach demselben wurden α-Naphtylamine zunächst in α-Naphtylamintrisulfosäuren (vergl. Bd. I, S. 515) umgewandelt und hierauf letztere mit Salpetersäure und salpetriger Säure gekocht. Zweifellos entsteht hierbei eine Naphtoltrisulfosäure, welche durch die Einwirkung der Salpetersäure in Dinitronaphtolsulfosäure umgewandelt wird.

Charles A. Seltzer zeigte in dem Patent Nr. 20716 (vergl. Bd. I, S. 631), dass man bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Reaktionsprodukt aus α-Naphtol und Pyroschwefelsäure eine Nitroso-α-naphtoldisulfosäure erhalten kann, welche beim Behandeln mit Salpetersäure in Dinitronaphtolsulfosäure übergeht. Dasselbe Verfahren liess sich J. Levinstein in England patentiren. (Engl. Patent Nr. 5692 vom 30. November 1882 ab.)

Darstellung. 1. Nach D. R.-P. Nr. 10785 der Badischen Anilin- und Sodafabrik. Die Herstellung der höheren Sulfosäuren des α-Naphtols, insbesondere der Trisulfosäure, ist bereits Bd. I, S. 631 aus der Patentschrift gegeben worden. Die Nitrirung der Sulfosäuren geschieht in folgender Weise: Das Sulfosäuregemisch wird mit Wasser auf 100 Liter verdünnt und in einem Steintroge mit 25 kg Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. nach und nach mit der Vorsicht vermischt, dass die freiwillig eintretende Erwärmung sich nicht über 50° steigert. Die Nitrirung kann durch gelindes Erwärmen (bis gegen 50°) unterstützt werden oder beendigt sich von selbst durch zwölfstündiges Stehen in der Kälte. Aus der inzwischen gelb gewordenen Mischung scheidet sich eine reichliche Krystallisation der Binitronaphtolmonosulfosäure aus; in der Flüssigkeit verbleiben die gleichzeitig entstandenen Nitrosulfosäuren des Naphtols, unter diesen eine Bisulfosäure des Binitronaphtols. In dieser Vorschrift lässt sich die Salpetersäure durch die entsprechende Menge eines salpetersauren Salzes ersetzen. Ebenfalls kann man auch statt des rohen und schwefelsäurehaltigen Sulfosäuregemisches die daraus nach bekannten Methoden dargestellten Alkalisalze der Naphtolsulfosäuren nitriren, und diese Salze entweder im ungetrennten Zustande oder durch Krystallisation getrennt und gereinigt verwenden. Ferner lässt sich die Menge und Koncentration der Salpetersäure innerhalb weiter Grenzen abändern und namentlich beliebig steigern. Dagegen ist es wesentlich, dass die Nitrirung unter 100° sich ruhig und gleichmässig vollziehe, und dass sie nicht durch Mangel oder zu grosse Verdünnung der Salpetersäure bei der Bildung schlecht färbender und durch Kalihydrat unfällbarer Zwischenprodukte still halte. Es empfiehlt sich, die rohen Naphtolsulfosäuren zu nitriren und die entstandenen Farbstoffe zu reinigen.

Die in Krystallnadeln ausgeschiedene Binitronaphtolmonosulfosäure wird mechanisch von der Mutterlauge getrennt, aus wenig Wasser umkrystallisirt und in die Handelsform eines leicht löslichen Ammon- oder Natriumsalzes übergeführt. Oder man stellt das schwer lösliche Kaliumsalz dar und reinigt letzteres durch Auflösen in siedendem Wasser und Krystallisiren.

Die in der sauren Mutterlauge verbleibenden Nitrosulfosäuren werden an Kalk gebunden, in Form löslicher Kalksalze von dem gleichzeitig entstandenen Gyps getrennt, durch Umsetzung mittelst Kalium-, Natrium- oder Ammoniumkarbonat in die entsprechenden Alkalisalze umgewandelt und letztere durch Eindampfen und Krystallisiren vollends gereinigt.

Man kann indessen auch sämmtliche Nitrosulfosäuren sofort in ihre Kalksalze überführen, aus der Lösung derselben die schwer löslichen Kalisalze der Binitrosulfosäuren abscheiden und die davon getrennte Mutterlauge eindampfen bezw. krystallisiren lassen.

2. Nach D. R.-P. Nr. 22545 der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning. 10 kg α-naphtylamintrisulfosaurer Kalk, 3 bis 4 kg salpetrigsaures Natron und 6 kg Chilisalpeter werden in einem grossen Gefäss in 30 Litern Wasser kochend gelöst; dann wird eine ebenfalls kochende Mischung von 8 kg englischer Schwefelsäure mit 8 kg Wasser in jene Lösung eingegossen. Sobald die unter Rothgelbfärbung entstehende starke Stickstoffentwickelung aufgehört hat, wird mit Potasche neutralisirt. Es entsteht ein dicker gelbbrauner Brei von dem in Wasser schwer löslichen Kaliumsalz der Binitronaphtolmonosulfosäure, der abgepresst und umkrystallisirt wird.

Durch doppelte Umsetzung des Kaliumsalzes mit schwefelsaurem Natron gewinnt man schliesslich das Natriumsalz des gelben Farbstoffes.

Eine wissenschaftliche Untersuchung der Dinitro-α-naphtolsulfosäure wurde von P. Lauterbach[1]) ausgeführt, welche sich auf den nach dem Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik hergestellten Farbstoff bezieht.

Die Dinitro-α-naphtolsulfosäure lässt sich besonders gut aus heisser Salzsäure umkrystallisiren und wird auf diese Weise in langen, gelben Nadeln erhalten. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert sie nach Graebe[2]) β-Sulfophtalsäure und besitzt daher die oben gegebene Konstitutionsformel. Die Säure und ihre Salze färben wie Naphtalingelb, besitzen jedoch vor dem letzteren die Vorzüge, dass sie beim Dämpfen nicht flüchtig sind und sich inniger mit der Faser vereinigen. Zinn und Salzsäure reduciren die Säure zuerst zu Nitroamido-α-naphtolsulfosäure, dann zu Diamido-α-naphtolsulfosäure.

Die Nitroamido-α-naphtolsulfosäure entsteht leichter bei Anwendung von Zinnchlorür (200 ccm Zinnchlorürlösung — von 150 g Zinn im Liter — und 50 ccm Salzsäure auf 10 g Naphtolgelb). Sie bildet goldgelbe, in kaltem Wasser unlösliche, in heissem ziemlich schwierig lösliche Blättchen, die sich in Alkalien mit intensiv blutrother Farbe lösen. Die Diamido-α-naphtolsulfosäure bildet Blättchen. Sie geht mit Oxydationsmitteln wie Kaliumbichromat oder Eisenchlorid oder auch durch salpetrige Säure in Diimido-

---

1) Ber. (1881) 14, 2028; Ind. (1881) 4, 414. — 2) Ber. (1885) 18, 1126.

naphtolsulfosäure: $C_{10}H_4(SO_3H)(NH_2)\left\{\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}\right.>$, über, welche in kupferrothen Nädelchen krystallisirt, die in kaltem Wasser unlöslich sind. Behandelt man Dinitronaphtolsulfosäure mit Zinkstaub und Ammoniak, so entsteht eine blutrothe Lösung, aus der sich nach dem Abfiltriren nach einiger Zeit gelblichweisse, glänzende Nädelchen abscheiden. Wird die Säure hingegen mit Zinkstaub und Ammoniak längere Zeit gekocht, so entsteht eine Verbindung, die sich in Alkalien mit blauer Farbe löst.

Das neutrale Kaliumsalz: $C_{10}H_4(NO_2)_2(OK)SO_3K$, ist sehr schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser löslich und bildet citronengelbe, krystallinische Krusten. Beim Erhitzen wird das Salz tiefroth und verpufft schwach. Koncentrirte Schwefelsäure verwandelt es in ein löslicheres, hellgelb gefärbtes, saures Salz. Durch kochende koncentrirte Salzsäure wird die freie Säure abgeschieden. Das unter dem Namen Naphtolgelb S in den Handel kommende Natronsalz: $C_{10}H_4N_2O_8SNa_2$, bildet ein orangegelbes, in Wasser leicht lösliches Pulver. Salzsäure macht die Lösung hellgelb, verursacht aber keinen Niederschlag (Unterschied von Martiusgelb). Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff hellgelb. Natronlauge bewirkt keine Farbenänderung. Die Baryum- und Bleisalze sind schwer löslich.

Anwendung. Der Farbstoff ersetzt auf Seide und Wolle mit Vortheil die Pikrinsäure; schon $1/2$ Proc. Farbstoff vom Gewichte der Wolle giebt ein intensives Gelb. Seide färbt sich am besten in einem mit Schwefelsäure angesäuerten Bade von reinem Wasser, ohne Seife. Wolle wird ebenfalls unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt; ein kleiner Zusatz von Doppelchlorzinn erhöht die Lebhaftigkeit der Farbe. Auf Baumwolle kann Naphtolgelb S nicht fixirt werden.

Erkennung auf der Faser. Durch Kochen mit Wasser wird nichts abgezogen. Wird die gefärbte Faser bis auf ca. 120° erhitzt, so verflüchtigt sich nichts von dem Farbstoff.

Mischungen von Naphtolgelb S mit Nitrobromfluoresceïnen kamen als Nopalin oder Kaiserscharlach in den Handel.

Brillantgelb: $C_{10}H_5N_2O_8SNa$.

Unter dem Namen Brillantgelb bringt The Schöllkopf Aniline and Chemical Company[1]) in Buffalo (in Amerika) einen 1884 von Mensching entdeckten Farbstoff in den Handel, welcher durch Einwirkung von Salpetersäure auf eine α-Naphtoldisulfosäure entsteht.

Darstellung. Durch Nitriren der α-Naphtalinsulfosäure entstehen zwei Nitronaphtalin-α-sulfosäuren, welche durch Reduktion in zwei Amidonaphtalin-α-sulfosäuren umgewandelt werden. Letztere lassen sich durch die

---

[1]) D. R.-P. Nr. 40571 vom 23. December 1885 ab.

Natronsalze trennen. Diejenige Säure, welche ein schwer lösliches Natronsalz bildet und daher als Naphtylaminsulfosäure S bezeichnet wird, liefert durch Ueberführen in die Diazoverbindung und Kochen der letzten mit Wasser eine neue Naphtolsulfosäure. Letztere wird im Wasserbade so lange mit 2 bis 3 Thln. Schwefelsäure behandelt, bis sie in Wasser löslich geworden ist, wobei sie in Naphtoldisulfosäure übergeht. Zur Umwandlung der letzteren Säure in Brillantgelb löst man 100 kg naphtoldisulfosaures Natron in 200 Liter Wasser auf und lässt in die Lösung langsam 65 kg Salpetersäure von 40° B. einlaufen. Dieses Gemisch wird auf 60 bis 70° erwärmt, worauf sich nach einiger Zeit der Farbstoff abscheidet. Letzterer kann durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Das Brillantgelb bildet ein gelbes, beim Erhitzen nicht verpuffendes Pulver, welches in Wasser mit gelber Farbe löslich ist. Salzsäure macht die Lösung hellgelb. Natronlauge fällt einen orangegelben, beim Erwärmen löslichen Niederschlag.

Croceïngelb.

Ein gelber Farbstoff wird nach P. R. Nr. 18027 der Farbenfabriken, vorm. Fiedr. Bayer und Co. durch Nitriren von Bayer'scher β-Naphtolsulfosäure (vergl. Bd. I, S. 639) erhalten. Er kam nicht in den Handel.

Zu der Darstellung verfährt man in folgender Weise: 10 kg des neutralen mit Alkohol krystallisirenden Natronsalzes der β-Naphtolsulfosäure von Bayer werden in 20 kg Wasser gelöst und, nachdem durch Kochen der in den Krystallen vorhandene Spiritus verdampft ist, bei 40 bis 50° C. 15 kg Salpetersäure von ca. 50 Proc. zugesetzt. Nach mehrtägigem Stehen bei 30 bis 40° hat sich die Nitrirung vollzogen; die Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Kali neutralisirt, wobei sich das Kalisalz des Farbstoffes als gelbes Krystallmehl abscheidet.

Aurantia: $C_{12}H_8N_8O_{12} = N\begin{cases}C_6H_2(NO_2)_3\\C_6H_2(NO_2)_3.NH_4\end{cases}$.

Unter dem Namen **Aurantia** oder **Kaisergelb** kommt ein von Kopp 1873 entdeckter Farbstoff in den Handel, welcher das Ammoniaksalz oder Natronsalz des Hexanitrodiphenylamins ist.

Das Hexanitrodiphenylamin: $NH\begin{cases}C_6H_2(NO_2)_3\\C_6H_2(NO_2)_3\end{cases}$,

entsteht bei dem Behandeln von Methyldiphenylamin oder Diphenylamin mit Salpetersäure und bildet, aus Eisessig krystallisirt, hellgelbe, nach Gnehm bei 238° — nach Anderen bei 245° — schmelzende Prismen. Es ist in Wasser und Aether fast unlöslich, besser löslich in Alkohol. Das Hexanitrodiphenylamin ist eine starke Säure; bei der Behandlung mit Basen liefert sie Salze, indem der Wasserstoff der Imidgruppe durch Metalle ersetzt wird. Das Ammoniumsalz: $C_{12}H_4(NO_2)_6N.NH_4$, bildet, wie oben erwähnt, den Farbstoff Aurantia. Dasselbe krystallisirt in glänzenden, braunrothen Nadeln. Es giebt mit Barytsalzen, Bleizucker, Kobalt oder Nickelsalzen keine Fällung. Durch Bleiessig wird der Farbstoff gefällt; mit Zinksalzen

entsteht das schwer lösliche Zinksalz. Durch Säuren wird die Lösung unter Abscheidung der Säure entfärbt. Der Farbstoff dient besonders zum Färben von Leder [Gnehm[1])]. Seide und Wolle werden unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt. Das Handelsprodukt besitzt, wie es scheint, einigen Individuen gegenüber schädliche Eigenschaften und erzeugt Hautausschläge. Nach Salkowski und Ziurek[2]) ist der Farbstoff nicht giftig.

Wahrscheinlich dieselbe Verbindung entsteht nach Austen beim Nitriren des bei 216° schmelzenden Tetranitrodiphenylamins. Eine isomere Verbindung (Schmelzp. 261°) erhielt Austen aus dem bei 205° schmelzenden Tetranitrodiphenylamin und Salpetersäure.

Erkennung auf der Faser. Die Farbe wird durch Alkalien wenig verändert, durch Salzsäure blassgelb. Zinnchlorür verwandelt die Farbe beim Erwärmen in ein dunkles Braunroth.

Eine Mischung von Aurantia mit Safrosin kam als Coccin in den Handel.

Pikrylbraun (Nitrodiphenylaminsulfosäuren).

Die Darstellung gelber, orangegelber und brauner Farbstoffe vom Typus der Aurantia liessen sich E. Nölting und E. v. Salis-Mayenfeld patentiren. Nach ihrem Patent Nr. 22268 (jetzt erloschen) erhält man dieselben entweder durch Sulfuriren von Nitroderivaten secundärer oder tertiärer Basen oder bei der Einwirkung von Nitrohalogenderivaten auf Amidosulfosäuren. Als Beispiel ist die Darstellung der Trinitrodiphenylaminsulfosäure angegeben, welche man durch Sulfuriren von Trinitrodiphenylamin (aus Anilin und Pikrylchlorid) oder durch Einwirkung von Pikrylchlorid auf Sulfanilsäure erhalten kann.

Darstellung. 1. 1 Thl. Trinitrodiphenylamin wird langsam in 2 bis $2\frac{1}{2}$ Thle. Schwefelsäure von etwa 40 Proc. Anhydridgehalt unter Vermeidung allzu grosser Wärmeentwickelung eingetragen.

Man lässt einige Zeit stehen, bis alles Nitramin sulfonirt ist, giesst alsdann in etwa 20 Thle. Wasser und stellt in üblicher Weise das Calciumsalz dar, aus dem sich leicht die freie Säure oder andere Salze erhalten lassen.

Statt mit rauchender Schwefelsäure zu arbeiten, kann man auch einfach das Nitramin in etwa 5 Thln. gewöhnlicher Schwefelsäure von 66° B. lösen und auf dem Wasserbade erwärmen, bis das Produkt in Wasser löslich geworden ist. Die weitere Verarbeitung geschieht wie oben.

2. 3 Thle. Sulfanilsäure oder die entsprechende Menge eines sulfanilsauren Salzes, 3 Thle. Pikrylchlorid und 2 bis $2\frac{1}{2}$ Thle. Natriumacetat werden in koncentrirter wässeriger Lösung so lange unter Rückfluss gekocht, bis alles Pikrylchlorid verschwunden ist. Die Reaktion wird sehr beschleunigt, wenn man in geschlossenen Apparaten unter Druck arbeitet bei 120 bis höchstens 150°. Der erhaltene Krystallbrei wird abgepresst, um ihn von dem

---

[1]) Ber. (1874) 7, 1399; (1876) 9, 1245; vergl. Mertens, Ber. (1878) 11, 845; Zeitschr. chem. Grossgew. 2, 456. — [2]) Zeitschr. chem. Grossgew. 3, 622.

gebildeten Chlornatrium und der Essigsäure zu trennen und entweder direkt oder nach vorhergehender Ueberführung in das Natriumsalz oder ein anderes Salz als gelber Farbstoff verwendet. Zur Reinigung kann entweder die freie Säure oder eines ihrer Salze aus Wasser krystallisirt werden.

Die Trinitrodiphenylaminsulfosäure sowie ihre Salze bilden in Wasser, besonders in heissem, lösliche gelbe Krystalle. Sie färben Seide und Wolle auf saurem Bade direkt mit gelben Tönen an. Ersetzt man in obenstehender Reaktion das Pikrylchlorid (4 Theile) durch Chlortetranitronaphtalin (5,5 Theile), so erhält man die Tetranitronaphtylphenylsulfosäure. Dieselbe ist in ihren Eigenschaften der vorigen sehr ähnlich, nur färbt sie in gelbbraunen Nüancen.

Von besonderem technischen Interesse sind noch die Verbindungen, welche man erhält, indem man Pikrylchlorid, Chlorbinitrobenzol und Chlortetranitronaphtalin auf Echtgelb (Amidoazomono- oder -disulfosäure) und auf Diphenylaminorange (Phenylamidoazobenzolsulfonsäure) einwirken lässt.

Die Reaktion verläuft ganz wie oben, die anzuwendenden Verhältnisse sind:

Amidoazobenzoldisulfosäure	35	Theile
oder Phenylamidoazobenzolmonosulfosäure	35	„
Natriumacetat in koncentrirter wässeriger Lösung	40 bis 45	„
Chlorbinitrobenzol	20	„
Pikrylchlorid	25	„
Chlortetranitronaphtalin	35	„

Die so erhaltenen Farbstoffe sind orange, insofern sie sich von Chlorbinitro- und Chlortrinitrobenzol, braun, falls sie sich vom Chlortetranitronaphtalin ableiten; sie färben Wolle und Seide auf saurem Bade ohne Beize an.

Azulingelb.

Zu derselben Klasse von Farbstoffen gehört offenbar ein von F. Machenhauer[1]) dargestellter Körper und dessen Sulfosäure, welche durch Nitriren von Azulin, resp. dessen Sulfosäure erhalten werden. Das Azulin entsteht durch Erhitzen von Aurin mit Anilin.

Die Darstellung dieser Farbstoffe geschieht in folgender Weise: 1. Farbstoff aus Azulin. Eine erhitzte Lösung von 1 Thl. Azulin in 20 Thln. Eisessig wird mit 3 Thln. Salpetersäure oder der entsprechenden Menge eines salpetrigsauren Salzes behandelt, worauf sich die blaue Farbe in eine gelbe umwandelt. Der Farbstoff scheidet sich beim Abkühlen der Flüssigkeit aus und kann auch durch Zusetzen von Wasser ausgefällt werden. 2. Aus Azulinsulfosäure. 20 Thle. der durch Erhitzen von 1 Thl.

[1]) D. R.-P. Nr. 29064 vom 8. April 1884 ab. Der Patentanspruch lautet: Die Herstellung eines gelben Farbstoffs durch Nitriren der triphenylirten Substitutionsprodukte des Rosanilins, besonders des Azulins oder deren Sulfosäuren.

Azulin mit 5 Thln. Schwefelsäure erhaltenen Sulfosäure werden in 20 Thln. Wasser gelöst und mit 2 Thln. Salpetersäure nitrirt. An Stelle der Salpetersäure kann auch salpetrige Säure oder deren Salze genommen werden. Nach erfolgter Reaktion wird der vorhandene Ueberschuss von Schwefelsäure in bekannter Weise entfernt. Die gewonnene gelbe Sulfosäure wird entweder als solche in freiem Zustande benutzt oder aber in ihr Alkalisalz umgewandelt.

3. Azoxyfarbstoffe.

Der einzige Repräsentant dieser Gruppe, welche zwischen den Nitrofarbstoffen und den Azofarbstoffen steht, ist das im Jahre 1883 von Johann Walter[1]) entdeckte Sonnengelb (Jaune soleil), welches auch unter den Namen Maïs oder Curcumin S in den Handel kommt. Dasselbe ist das Natronsalz der Azoxystilbendisulfosäure[2]).

Sonnengelb, Curcumin S:

$$C_{14}H_8N_2O_7S_2Na_2 = \begin{array}{l} CH[1]C_6H_3\begin{cases}[2]SO_3Na\\ [4]N\diagdown\end{cases} \\ \| \qquad\qquad\qquad\quad | \;\; \rangle O \\ CH[1]C_6H_3\begin{cases}[4]N\diagup\\ [2]SO_3Na\end{cases}\end{array}.$$

Darstellung. Nach Walter trägt man 1 Thl. p-Nitrotoluol in 2 bis 3 Thle. rauchende Schwefelsäure von 22 Proc. Anhydridgehalt ein und erwärmt, bis eine Probe sich vollständig in Wasser auflöst. Hierauf lässt man das ganze Reaktionsprodukt in 10 Thle. einer gesättigten Kochsalzlösung einfliessen. Das sich abscheidende Natronsalz der p-Nitrotoluolsulfosäure wird abfiltrirt und abgepresst. Hierauf löst man dasselbe in möglichst wenig kochendem Wasser und erhitzt dasselbe mit Natronlauge zum Kochen. Auf 10 kg p-Nitrotoluol kommt 1 kg Aetznatron zur Anwendung. Die Anfangs klare Flüssigkeit färbt sich nach und nach fuchsinroth und wird gelb und dick. Nach Beendigung der Bildung der Farbstoffe neutralisirt man das überschüssige Aetznatron mit einer Säure und dampft das Produkt zur Trockne ab.

Der Farbstoff bildet ein braunes, in Wasser mit braungelber Farbe lösliches Pulver. Durch koncentrirte Schwefelsäure wird er mit violetter Farbe gelöst, welche beim Verdünnen mit Wasser in Gelb übergeht. Er färbt Wolle und Seide in saurem Bade röthlichgelb und kann auch zum Färben von Baumwolle verwendet werden. Durch Zinkstaub und Natronlauge wird die Azoxystilbendisulfosäure bei längerem Kochen (bis die Lösung farblos geworden, und eine Probe sich nicht mehr an der Luft braun färbt) in Diamidostilbendisulfosäure umgewandelt.

---

[1]) Bull. de la soc. ind. de Mulhouse 1887, 99. — [2]) F. Bender und G. Schultz, Ber. (1886) 19, 3237.

Vierundzwanzigstes Kapitel.

Azofarbstoffe. — Geschichte. — Deutsche Patente auf Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen.

4. Azofarbstoffe.

Geschichte. Von denjenigen Substanzen, welche die Azogruppe —N═N— enthalten, fanden bis vor ca. 10 Jahren nur das Anilingelb (Amidoazobenzol) und das Bismarckbraun (Triamidoazobenzol) als Farbstoffe Verwendung. Dieses ist uns heute unbegreiflich, wenn man bedenkt, mit welcher Leichtigkeit sich diese Substanzen nach der von Griess [1]) im Jahre 1864 für die Darstellung von Amidoazoverbindungen und von Kekulé und Hidegh [2]) im Jahre 1870 für die Darstellung von Oxyazoverbindungen angegebenen Methoden erhalten lassen. Letztere bestehen nämlich einfach darin, dass man Diazoverbindungen auf aromatische Amine (Griess) oder Phenole (Kekulé und Hidegh) in Gegenwart einiger Substanzen, welche die Kombination bewirken (Säuren, Alkalien), reagiren lässt.

Das bereits erwähnte Amidoazobenzol wurde bereits im Jahre 1859 von Griess [3]) durch Umlagerung des Diazoamidobenzols erhalten und auch beschrieben, ohne dass jedoch der Entdecker schon damals die Natur der Substanz erkannt hatte. Zwei Jahre darauf (1861) erhielt Mène [4]) denselben Körper bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin. Auf dieselbe Weise wurde das Amidoazobenzol 1863 von Simpson, Maule und Nicholson dargestellt und unter dem Namen *Anilingelb* als der erste Azofarbstoff in den

---

1) Vergl. Ann. (1866) 137, 60. — 2) Ber. (1870) 3, 233. — 3) Ann. (1862) 121, 262, Anm. — 4) J. pr. Ch. (1861) 82, 462.

Handel gebracht. Die Fabrikation war aber nur eine ganz unbedeutende und gab direkt durchaus keine Veranlassung zu weiteren Arbeiten in technischer Richtung auf dem von Griess erschlossenen Gebiete. Erst drei Jahre später wurde die Konstitution des Anilingelbs durch eine Untersuchung von Martius und Griess[1]) erkannt. Auch ein dem Amidoazobenzol ganz analog zusammengesetzter Körper, das von Griess[2]) im Jahre 1861 aus salpetersaurem Diazobenzol und α-Naphtylamin hergestellte Anilin-azo-α-naphtylamin:

$$C_6H_5.N = N.C_{10}H_6.NH_2,$$

wurde in Manchester auf seine Anwendung als Farbstoff hin geprüft, aber ohne Erfolg.

Von grösserer Bedeutung war die Entdeckung des *Phenylenbrauns* im Jahre 1865 durch C. A. Martius[3]) und Einführung des Farbstoffs im Jahre 1866. Dieser später von Caro und Griess[4]) als ein Salz des Triamidoazobenzols erkannte Farbstoff wird heute noch in sehr grossem Maassstabe direkt zum Färben dargestellt, während das Anilingelb als Farbstoff nicht in den Handel kommt, jedoch zur Darstellung anderer Farbstoffe in grossen Massen erzeugt wird.

Der erste Anstoss, welcher zu einer allseitigen Bearbeitung des Gebietes der Azofarbstoffe in Bezug auf deren technische Verwendung gegeben wurde, ging wohl zunächst im Jahre 1876 von der Einführung des *Chrysoïdins* durch O. N. Witt[5]) aus. Das Chrysoïdin (Diamidoazobenzol) wurde Ende des Jahres 1875 von H. Caro, dann bald darauf (Januar 1876) von Witt[6]), im Anfang des Jahres 1876 von der Firma Williams, Thomas und Dower in Brentford technisch dargestellt. Kurze Zeit darauf wurden durch Roussin[7]) Azofarbstoffe aus den damals noch seltenen Naphtolen entdeckt und im Frühjahr 1877 von Poirrier unter den Bezeichnungen *Orange I* und *Orange II* gleichzeitig mit dem *Dimethylorange* in den Handel gebracht. Der letztere Farbstoff war unabhängig von Poirrier auch von Griess[8]) und Witt[9]) entdeckt worden.

Bereits Ende 1875 und Anfangs 1876 hatte nämlich Griess bei der Einwirkung von p-Diazobenzolsulfosäure auf verschiedene Basen eine Reihe von Azofarbstoffen dargestellt, welche gegen Ende des Jahres 1876 auch von Witt aufgefunden und später als Tropäolin bezeichnet wurde. Hierzu gehörte ausser dem schon genannten

---

[1]) Zeitschr. (1866) N. F. **2**, 132.— [2]) Ann. (1866) **137**, 61. — [3]) Wagner's Jahresb. 1867, 610. — [4]) Zeitschr. (1867) N. F. **3**, 278. — [5]) Ber. (1877) **10**, 350, 654, 1378, 1509, 2230; (1879) **12**, 259. — [6]) Ber. (1877) **10**, 654. — [7]) Vergl. Poirrier's Bericht für die Weltausstellung in Paris 1878. — [8]) Ber. (1877) **10**, 528. — [9]) Privatmittheilung von Witt.

Dimethylanilinorange auch das Diphenylaminorange. Witt erhielt auch dabei die Oranges von Poirrier und das sogenannte Tropäolin 0000, welches später in dem Patent Nr. 26012 beschrieben wurde, ausserdem gleichzeitig mit Poirrier ein Echtroth und Substanzen aus Diazodinitrophenol (aus Pikraminsäure). Unterdessen hatte P. Griess durch ein englisches Patent vom 4. Oktober 1877 eine grössere Anzahl von Azofarbstoffen unter Patentschutz gestellt. Von diesen wurde der aus Diazodinitrophenol und Phenol entstehende (bereits December 1875 entdeckt) zuerst im Grossen dargestellt und von dem englischen Fabrikanten Joseph Storey in Lancaster unter dem Namen *Lancaster Yellow* in den Handel gebracht. Der Farbstoff färbte Seide sehr schön braun, wurde aber, weil er zu theuer kam, nicht lange dargestellt. Ein anderer Farbstoff des Griess'schen Patentes, welcher aus p-Diazophenolsulfosäure und β-Naphtol entsteht und den ersten rothen Azofarbstoff darstellte, wurde bald durch das Echtroth und die Ponceaux verdrängt.

Seit dem Jahre 1877 lässt sich die Geschichte der Azofarben an der Hand der langen Liste der in Deutschland patentirten Azofarbstoffe verfolgen. Indem wir auf die unten angegebene Zusammenstellung der in Deutschland ertheilten Patente auf die Darstellung von Azofarbstoffen verweisen, soll hier nur der hauptsächlichsten Repräsentanten gedacht werden.

Das erste deutsche Patent, welches die Darstellung von Azofarbstoffen beschreibt, ist von Griess und desselben Inhaltes, wie das oben angeführte englische.

1878 reichten Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. ein Patent auf die Darstellung der unter dem Namen *Ponceaux* und *Bordeaux* bekannten in grosser Menge dargestellten Farbstoffe aus den Disulfosäuren des β-Naphtols ein. In demselben Jahre meldete Grässler in Cannstatt ein Patent auf das sogenannte *Säuregelb* (Mono- und Disulfosäure des Amidoazobenzols) an, ferner die Badische Anilin- und Sodafabrik auf die aus den Sulfosäuren der Oxynaphtaline gebildeten verschiedenen Marken *Echtroth*, dann Roussin und Poirrier ein Patent auf den jetzt unter dem Namen *Orseilleersatz* in den Handel kommenden, aus p-Diazonitrobenzol und Naphthionsäure entstehenden Farbstoff, endlich noch Meister, Lucius und Brüning in Höchst ein Patent auf das *Coccinin B*, einen aus Diazokresolmethyläther und der β-Naphtoldisulfosäure R gebildeten Farbstoff.

1879 meldete R. Krügener in Höchst a. M. ein Verfahren auf die Darstellung des als *Ponceau 3 RB* oder *Biebricher Scharlach* bekannten Farbstoffes an.

Es erfolgten Patentanmeldungen:

1881 von Fr. Bayer und Co. in Elberfeld auf den sogenannten *Croceïnscharlach* und von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin auf *Resorcinbraun*.

1882 von Fried. Bayer und Co. auf *Croceïnscharlach* 7 *B*, von den Farbwerken, vorm. Meister, Lucius und Brüning auf das *Ponceau* 6 *R* (aus *β*-Naphtoltrisulfosäure), von der Farbfabrik, vorm. Brönner in Frankfurt a. M. auf *Brillantscharlach* und *Echtbraun*, von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation auf *Säurebraun*.

1883 von dem Verein chemischer Fabriken in Mannheim auf *Azorubin S*.

1884 erhielt Paul Böttiger ein Patent auf die Darstellung des aus Tetrazodiphenylchlorid und Naphthionsäure entstehenden Farbstoffs, welcher von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin unter dem Namen *Kongo* in den Handel gebracht wurde. Dieser Farbstoff besitzt die bemerkenswerthe Eigenschaft, Baumwolle direkt ohne Beize zu färben. Seine Einführung in die Färberei gab den Anstoss zu der Darstellung analoger Farbstoffe, bei welchen entweder wie bei dem Kongo Benzidin oder dessen Homologes: o-Tolidin, oder sein Derivat: Dianisidin (Dimethoxylbenzidin), als Ausgangsmaterialien dienten. Derartige Farbstoffe werden von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer und Co. und von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation hergestellt und kommen unter den Namen *Chrysamin*, *Benzopurpurin B*, *Benzopurpurin 4 B*, *Azoblau*, *Benzazurin*, *Kongo 4 R*, *Azoorseillin*, *Brillantkongo*, *Rosazurin*, *Azoviolett* etc. in den Handel. Leonhard und Co. in Mülheim erhielten analoge Farbstoffe (*Hessisch Purpur*, *Brillantgelb* u. a.) aus der Diamidostilbendisulfosäure.

1886 wurde von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin ein Patent auf *Wollschwarz* genommen. In demselben Jahre erhielt die Firma Leopold Casella in Frankfurt a. M. ein Patent auf die Darstellung eines schwarzblauen Azofarbstoffs, welcher unter dem Namen *Naphtolschwarz* in den Handel kommt.

1887 ist bereits eine grosse Reihe von Patenten, welche die Darstellung von Azofarbstoffen betreffen, ausgelegt worden. Von diesen Farbstoffen hat jedoch bis jetzt noch keiner Bedeutung erlangt und kann daher wohl an dieser Stelle auf das folgende Verzeichniss hingewiesen werden.

Inhaltsangabe der deutschen Patente auf Azofarbstoffe.

Die Geschichte der Azofarbstoffe seit dem Jahre 1878 wird in ausgezeichneter Weise durch die lange Reihe von Patenten illustrirt, welche in Deutschland auf derartige Farbstoffe nachgesucht und ertheilt wurden. In dem unten folgenden Verzeichnisse sind diese Patente der Nummer nach geordnet.

a) Ertheilte Patente.

Johann Peter Griess. D. R.-P. Nr. 3224 vom 12. März 1878 ab [1]).

Titel: Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch paarweise Verbindung von Diazophenolen mit Phenolen.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Amidonitrophenol [2])	Phenol
Amidonitrobromphenol [3])	Kresol (roh)
Amidonitrochlorphenol [4])	α-Naphtol [16])
Amidodichlorphenol [5])	β-Naphtol [17])
Amidodinitrophenol [6])	α-Naptolsulfosäure [17])
Amidophenolsulfosäure [7])	β-Naphtolsulfosäure [17])
o-Amidophenolsulfosäure [8])	Resorcin
Amidochlorphenolsulfosäure [9])	Orcin
Amidobromphenolsulfosäure [10])	Dioxynaphtalin [18])
Amidojodphenolsulfosäure [11])	Dioxynaphtalinsulfosäure [19])
Amidonitrokresol [12])	
Amidokresolsulfosäure [13])	
Amidosalicylsäure [14])	
Amidosulfosalicylsäure [15])	

1) Ber. (1879) 12, 143; Dingl. (1879) 234, 140. — 2) Griess, Ann. (1860) 113, 201. — 3) Aus Laurent's Dinitrobromphenol von Griess dargestellt; vergl. auch Körner, Ann. (1866) 137, 205. — 4) Ann. (1860) 113, 201. — 5) Schmitt und Glutz, Ber. (1869) 2, 252. — 6) Ann. (1860) 113, 201. — 7) Bennewitz, J. pr. Ch. (1873) 8, 52; Post, Ber. (1874) 7, 166. Anm.; auch von Griess aus dem von Kolbe und Gauhe [Ann. (1868) 147, 71] beschriebenen Nitrosulfophenol erhalten. — 8) Post, Ber. 7, 164. — 9) Aus Armstrong's Nitrochlorsulfophenol. J. chem. Soc. New Ser. 9, 1117. — 10) Aus Armstrong's Nitrobromsulfophenol. — 11) Aus Armstrong's Nitrojodsulfophenol. — 12) Aus Dinitrokresol, Ber. (1869) 2, 206. — 13) Aus Nitrosulfokresol (aus Sulfokresol) nach Kolbe u. Gauhe von Duclos, Ann. (1859) 109, 135. — 14) Schmitt, Jahresber. (1864) 384. — 15) Mandt, Ber. (1877) 10, 1702. — 16) Griess, Phil. Trans. III, 1864, 717. — 17) Schäffer, Ann. (1869) 152, 282, 294, 296. — 18) Dusart, Ann. (1867) 144, 124. — 19) Griess, aus 1 Thl. Dioxynaphtalin und 2 Thln. Schwefelsäure bei 100°.

Alle Farbstoffe, welche durch Einwirkung der Diazophenole auf Phenol, Kresol, Resorcin und Orcin entstehen, sind gelb, orange oder braun, während aus den Naphtolen, Dioxynaphtalin und deren Sulfosäuren braune, violette und rothe Farbstoffe erhalten werden.

Meister, Lucius und Brüning in Höchst. D. R.-P. Nr. 3229 vom 24. April 1878 ab[1]).

Titel: Verfahren zur Darstellung rother, brauner und gelber Farbstoffe durch Einwirkung der Disulfosäuren des Betanaphtols auf Diazoverbindungen.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Anilin Toluidin Xylidin	[2]) β-Naphtoldisulfosäure R
Homologen dieser Basen, entstanden durch Methylirung oder Aethylirung (besonders genannt Aethylxylidin), Naphtylamin	β-Naphtoldisulfosäure G

Die Farbstoffe sind sehr lichtecht und beständig und daher im Stande, Cochenille, Orleans und Orseille in der Färberei und Druckerei zu ersetzen. Es werden bezeichnet als:

Ponceau R	der Farbstoff aus	Diazoxylol	und R-Salz
„ 2R	„ „ „	Diazoäthylxylol	„ „ „
Bordeaux R	„ „ „	Diazonaphtalin	„ „ „
Orangegelb	„ „ „	Diazobenzol	„ G-Salz
Bordeaux G	„ „ „	Diazonaphtalin	„ „ „
Ponceau G	„ „ „	Diazoäthylxylol	„ „ „

Patent-Ansprüche: 1. Die Erzeugung der Disulfosäuren des Betanaphtols und 2. die Herstellung rother, gelber und brauner Farbstoffe, welche entstehen durch Einwirkung der beiden Disulfosäuren des Betanaphtols auf Diazoverbindungen in beschriebener Weise, erzeugt aus Anilin, Toluidin und Xylidin, aus den durch Einführung von Methyl und Aethyl in diese Amide entstehenden höheren Homologen und aus dem Naphtylamin.

Fr. Grässler. D R.-P. Nr. 4186 vom 12. Mai 1878 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung der Amidoazobenzolsulfosäuren und deren Homologen.

---

[1]) Ber. (1879) 12, 144. — [2]) Darunter sind nicht die reinen Säuren, sondie in Spiritus von 80 bis 90° Tr. unlöslichen (R-Salz) und löslichen (G-Salz) Natronsalze verstanden. Vergl. Bd. I, 643.

Inhalt: Zur Darstellung des Amidoazobenzols lässt man z. B. 1 Thl. Natriumnitrit auf 2 Thle. salzsaures Anilin und 2 Thle. Anilin bei Temperaturen, die 50 bis 60° nicht übersteigen, einwirken. In analoger Weise wird das flüssige Toluidin in Amidoazotoluol umgewandelt. Die Darstellung der Sulfosäuren geschieht mittelst rauchender Schwefelsäure.

Patent-Anspruch. Verfahren zur Darstellung und Anwendung der Amidoazobenzol- und Amidoazotoluol-Sulfosäuren.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Mannheim. D. R.-P. Nr. 5411 vom 12. März 1878 ab [1]).

Titel: Verfahren zur Darstellung rother und brauner Naphtalinfarbstoffe (Sulfosäuren der Oxyazonaphtaline).

Inhalt [2]):

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:	
1. α-Naphtylamin	α-Naphtol β-Naphtol	dann sulfur. mit 2 Thln. rauchender Schwefelsäure von 80 Procent Anhydridgehalt auf dem Wasserbade
2. α-Naphtylamin	α-Naphtol-sulfosäure β-Naphtol-sulfosäure	jede ein Gemisch von Mono- und Disulfosäuren aus Naphtolen und Schwefelsäure bei circa 100° entstanden
3. α-Naphtylaminsulfosäuren aus Nitronaphtalin, α-Naphtylamin oder den Naphtalinsulfosäuren	α-Naphtol β-Naphtol	
4. α-Naphtylaminsulfosäuren	α-Naphtolsulfosäure (s. o.) β-Naphtolsulfosäure (s. o.)	
5. α-Naphtylamin oder α-Naphtylaminsulfosäuren	Dioxynaphtalin und dessen Sulfosäuren	

Patent-Anspruch: Die im Vorstehenden erwähnten verschiedenen Darstellungsmethoden der Oxyazonaphtalinsulfosäuren behufs Erzeugung rother und brauner Naphtalinfarbstoffe.

Z. Roussin und A. F. Poirrier. D. R.-P. Nr. 6715 vom 19. November 1878 ab [3]).

---

[1]) Ber. (1879) 12, 1364. — [2]) Der wörtliche Abdruck des Patentes mit Ausnahme von Titel und Patentanspruch folgt unten. — [3]) Dingl. (1879) 234, 423.

Titel: Verfahren zur Darstellung von rothen und gelben Farbstoffen mittelst der Diazoverbindungen des Nitranilins.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Nitranilin	Amidonaphtalinsulfosäure
o-	(Naphthionsäure von Piria)
m-	
p-	
Nitrotoluidin	α-Naphtol
	β-Naphtol
Nitroxylidin	α-Naphtolsulfosäure } bei 170° erhalten
	β-Naphtolsulfosäure }
Nitronaphtylamin	Phenol
	Phenolsulfosäure
	Resorcin
	Diphenylamin

Patent-Anspruch: Das vorbeschriebene Verfahren zur Herstellung rother, orangefarbener und gelber Farbstoffe durch die Reaction des Diazoderivates der Nitraniline auf Naphthionsäure, α- und β-Naphtol oder deren Sulfoverbindung, Phenol oder dessen Sulfoverbindung, Resorcin und Diphenylamin, wobei das Diazoderivat des Nitranilins auch durch die analoge Verbindung des Nitronaphtylamins, Nitrotoluidins und Nitroxylidins ersetzt werden kann.

Fr. Grässler. D. R.-P. Nr. 7094 vom 13. Februar 1879 ab. Zusatzpatent zu Nr. 4186 vom 12. Mai 1887.

Titel: Verfahren zur Darstellung der Amidoazobenzolsulfosäuren und deren Homologen.

Inhalt: Zur Darstellung von Amidoazobenzolsulfosäure wird diazotirte Sulfanilsäure mit Anilin kombinirt. In analoger Weise werden die homologen Verbindungen dargestellt.

Patent-Anspruch: Die Darstellung der Amidoazobenzolsulfosäuren vermittelst der Sulfanilsäure und deren Derivate.

Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. D. R.-P. Nr. 7217 vom 3. December 1878 ab. Zusatzpatent zu Nr. 3229 vom 24. April 1878 [1]).

---

[1]) Ber. (1879) 12, 2108.

Titel: Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Disulfosäuren des Betanaphtols auf Diazoverbindungen des Phenols, der Naphtole und deren Aether.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Amidophenolen der Benzolreihe Amidonaphtolen und deren durch Einführung von Methyl oder Aethyl entstehenden Aethern	β-Naphtoldisulfosäuren

Während die Diazophenole rothgelbe Farbstoffe liefern, geben die Diazophenoläther rothe bis blaurothe Nüancen. Die Diazonaphtoläther rothviolette bis violette Farbstoffe.

Patent-Anspruch: Die Herstellung von Farbstoffen, welche entstehen durch Einwirkung der beiden Disulfosäuren des Betanaphtols auf die Diazoverbindungen der Phenole und Naphtole und deren Aether.

Fr. Grässler. D. R.-P. Nr. 9384 vom 28. September 1879 ab. Zusatzpatent zu Nr. 4186 vom 12. Mai 1878.

Titel: Verfahren zur Darstellung der Amidoazobenzolsulfosäuren und deren Homologen.

Inhalt: Zur Darstellung der Sulfosäuren aus Amidoazobenzol kann auch statt des „stark rauchenden Vitriols" Schwefelsäureanhydrid oder auch Verbindungen oder Gemische von Schwefelsäureanhydrid mit anderen Körpern, sofern sie das Anhydrid in einer für diesen Sulfosäureprocess geeigneten Form enthalten, in Anwendung kommen. Ein solcher Körper ist z. B. das Schwefelsäuremonochlorhydrin.

Patent-Anspruch: Die Darstellung der Amidoazobenzolsulfosäuren und deren Homologen auch vermittelst Schwefelsäureanhydrid für sich oder in einer für den Säureprocess geeigneten Verbindung oder Mischung mit anderen Körpern.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Mannheim. D. R.-P. Nr. 12451 vom 3. Januar 1879 ab[1].

Titel: Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Diazoanisolen auf Naphtole und Naphtolsulfosäuren.

---

[1]) Ber. (1881) 14, 552.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
1. Anisidin Amidophenetol Amidophenamylol Amidokresolmethyläther Amidokresoläthyläther Amidokresolamyläther Amido-α-naphtolmethyläther Amido-α-naphtoläthyläther Amido-α-naphtolamyläther Amido-β-naphtolmethyläther Amido-β-naphtoläthyläther Amido-β-naphtolamyläther	β-Naphtolmonosulfosäure
2. deren Sulfosäuren	β-Naphtol β-Naphtolmonosulfosäure β-Naphtoldisulfosäuren (so weit letztere nicht nach P. R. Nr. 3229 gewonnen sind)

Die aus den Phenol- und Kresoläthern erhaltenen Farbstoffe sind roth, die aus den Naphtoläthern violett und orseilleähnlich.

Patent-Anspruch: Die oben beschriebenen Verfahren zur Herstellung von gelben und rothen Farbstoffen durch Einwirkung:

1. von Diazoanisolen aus dem Methyl-, Aethyl- und Amyläther des Amidophenols auf Beta-Naphtolmonosulfosäuren;
2. von Diazoanisolen aus den entsprechenden Aethern des Amidokresols und Amidonaphtols auf Beta-Naphtolmonosulfosäuren;
3. von Diazoanisolsulfosäuren aus den unter 1. bis 2. genannten Anisolen auf die Naphtole, die Naphtolmonosulfosäuren und Naphtoldisulfosäuren, insoweit diese letzteren nicht nach dem durch P. R. Nr. 3229 geschützten Verfahren gewonnen worden sind.

Fr. Grässler. D. R.-P. Nr. 14950 vom 28. November 1880 ab [1]). Erloschen.

Titel: Diazotirverfahren und dessen Weiterführung behufs Farbbildung.

Inhalt: Dieses Verfahren unterscheidet sich von dem bisherigen zur Darstellung von Azofarbstoffen angewandten dadurch, dass keine freie Säure

[1]) Chem. Ind. (1881) 4, 262; Ber. (1881) 14, 2079.

zur Zersetzung des Nitrits, sondern das letztere als Ammoniaksalz oder in Verbindung mit Ammoniaksalzen benutzt wird. Die Zersetzung erfolgt beim Erwärmen des auf die Faser gebrachten Gemisches. Dies gestattet, sämmtliche zur Bildung von Azofarbstoffen dienenden Basen und Phenole direkt auf die Faser zu bringen und auf derselben den Farbstoff durch Hängen und Dämpfen zu entwickeln und zu fixiren.

Bei Anwendung dieses Verfahrens auf die Diazoverbindungen des Benzols und seiner Homologen, ferner des Naphtols erhält man mit den Naphtolen vorzugsweise rothe Farben, und zwar mit Diazobenzol oder Diazotoluol Gelbroth, mit Diazoxylol Roth, Diazonaphtalin Violettroth. Mit den Phenolen entstehen gelbe Farbstoffe, und zwar mit Diazobenzol, Diazotoluol oder Diazoxylol Reingelb bis Orange, mit Diazonaphtalin Orange.

Die Phenolfarben sind weniger haltbar; bei ihnen wird vorgezogen nicht zu dämpfen, sondern nach dem Hängen im warmen Raum durch eine schwach alkalische Flüssigkeit oder Ammoniakdämpfe passiren zu lassen.

Patent-Anspruch: Diazotirverfahren ohne Anwendung von freien Säuren durch Zusatz von Ammoniumsalzen zu Phenole, Amine und Nitrite enthaltenden Gemengen und nachheriges Erhitzen behufs Farbbildung überhaupt, beziehungsweise Farbbildung auf der Faser.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. D. R.-P. Nr. **15250** vom 22. Januar 1881 ab. Erloschen.

Titel: Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Disulfosäuren des Betanaphtols auf Diazoverbindungen der aromatischen Säuren.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Aethyl- und Methyläthern der p-Amidobenzoësäure p-Amidozimmtsäure Amido-α-naphtoësäure Amido-β-naphtoësäure	β-Naphtoldisulfosäuren (nach P. R. Nr. 3229 dargestellt)

Patent-Anspruch: Die Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Disulfosäuren des Betanaphtols auf die näher beschriebenen Diazoverbindungen des Methyl- und Aethyläthers aromatischer Säuren.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. D. R.-P. Nr. **15649** vom 17. Februar 1881 ab. Erloschen.

Titel: Verfahren zur Darstellung von orangerothen, rothen und braunrothen Azofarbstoffen aus Methylnaphtalin.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
1. Amidomethylnaphtalinsulfosäure	β-Naphtol und dessen Sulfosäuren
2. Sulfanilsäure Naphtylaminsulfosäure Amidoazobenzoldisulfosäure	Methylnaphtol
3. Anilin Xylidin Kumidin Naphtylamin Amidomethylnaphtalin	Methylnaphtolsulfosäure

Patent-Anspruch: Das oben genauer bezeichnete Verfahren zur Darstellung orangerother, rother und braunrother Azofarbstoffe durch Paarung:

1. Von Diazomethylnaphtalinsulfosäuren mit β-Naphtol oder dessen Sulfosäuren.

2. Von Methylnaphtol oder dessen Sulfosäuren mit Diazobenzol, Diazoxylol, Diazonaphtalin, Diazokumol oder Diazomethylnaphtalin oder deren Sulfosäure.

Rudolph Krügener. D. R.-P. Nr. 16482 vom 14. Novbr. 1879 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung gelber, rother und violetter Farbstoffe durch Einwirkung der Diazoverbindungen des Amidoazobenzols und der Homologen, sowie der Sulfosäuren dieser Körper auf Phenole, Naphtole und Dioxynaphtalin und deren Sulfosäuren, zum Theil unter Anwendung der nach dem unter P. R. Nr. 4186 patentirten Verfahren dargestellten Sulfosäuren.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
1. Disulfosäuren des Amidoazobenzols Amidoazotoluols Amidoazoxylols Amidoazonaphtalins gemischter und homologer Amidoazoverbindungen (gemischte: Diazobenzol Diazotoluol Diazoxylol Diazonaphtalin, gepaart mit salzs. Anilin Toluidin Xylidin Naphtylamin)	β-Naphtol α-Naphtol Phenol Dioxynaphtalin
2. Amidoazobenzol und homologe und gemischte Amidoazoverbindungen Amidoazonaphtalin	Sulfosäuren von α-Naphtol β-Naphtol Phenol Dioxynaphtalin

Patent-Anspruch: 1. Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Diazoazobenzoldisulfosäure auf Beta-Naphtol. Die Diazoazobenzoldisulfosäure kann ersetzt werden durch die entsprechenden Verbindungen des Naphtalins und der homologen Benzole; das Betanaphtol kann ersetzt werden durch Alphanaphtol, Phenol oder Dioxynaphtalin.

2. Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung des Diazoazobenzols oder dessen Homologen auf die Sulfosäuren des Alpha- und Betanaphtols, des Phenols und des Dioxynaphtalins.

Fr. Grässler. D. R.-P. Nr. 16483 vom 3. December 1879 ab.

Titel: Neuerungen an dem Krügener'schen Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen. P. R. Nr. 16482, zum Theil unter Anwendung der nach dem unter P. R. Nr. 4186 patentirten Verfahren dargestellten Sulfosäuren.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
1. Amidoazobenzolmonosulfosäure und deren Homologen	Resorcin, Orcin } oder deren Sulfosäuren
2. Amidoazobenzol und dessen Homologen	α-Naphtol, β-Naphtol, Resorcin, Orcin, Dioxynaphtalin und 3. Sulfurirung der erhaltenen in Wasser unlöslichen Farbstoffe

Patent-Ansprüche. 1. Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Diazoazobenzolsulfosäuren und deren Homologen auf Resorcin, Orcin und deren Sulfosäuren.

2. Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung des Diazoazobenzols und seiner Homologen auf Alphanaphtol. Letzteres kann ersetzt werden durch Betanaphtol, Resorcin, Orcin, Dioxynaphtalin.

3. Sulfurirung der nach 2. erzeugten Produkte.

Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. D. R.-P. Nr. 18027 vom 18. März 1881 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung des Croceïnscharlach, des Croceïngelb und anderer rother und gelber Farbstoffe aus einer neuen Monosulfosäure des Betanaphtols.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Anilin und Homologe Amidoazobenzol Amidoazobenzolmonosulfosäure und Homologe α-Naphtylamin β-Naphtylamin	β-Naphtolmonosulfosäure von Bayer (vergl. Band 1, 639)

(Die Amidoazobenzolmonosulfosäure liefert den unter dem Namen Croceïnscharlach 3 B in den Handel kommenden Farbstoff. Mit Amidoazobenzol entsteht eine etwas gelbe, ausserordentlich klare Nüance. Die Homologen des Amidoazobenzols und deren Monosulfosäuren geben entsprechend blauere Nüancen. Diazobenzol und seine Homologen liefern rothgelbe, ins Orange ziehende Töne, α-Diazonaphtalin einen blaurothen, β-Diazonaphtalin einen mehr ziegelrothen Farbstoff.)

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung eines in Alkohol leicht löslichen neutralen Natronsalzes der Monosulfosäure des Betanaphtols und zur Darstellung von neuen Farbstoffen durch Einwirkung dieses Salzes auf Diazoverbindungen.

2. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, Nitroderivaten der Alphamonosulfosäure [1]) des Betanaphtols durch Nitrirung der α-Monosulfosäure des β-Naphtols.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. D. R.-P. Nr. **18861** vom 9. August 1881 ab. Erloschen.

Titel: Verfahren zur Darstellung von gelben, braunen und rothbraunen Farbstoffen durch Paarung von Diazoverbindungen mit den vom Resorcin ableitbaren Azoverbindungen.

Inhalt: Das Verfahren beruht darauf, dass das Resorcin und seine Homologen (z. B. das Orcin), wenn sie bereits einen Diazorest aufgenommen haben, noch zum zweiten Male mit einer ganz beliebigen Diazoverbindung mit Leichtigkeit gepaart werden können.

Es entstehen hierbei Körper, die Oxybiazokörper genannt werden, und die zum Theil schöne und in Wasser lösliche Farbstoffe vorstellen.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Körper ist folgendes:

Ein primäres Amin wird mit Resorcin oder einem Homologen (in wässeriger oder alkalischer Lösung des letzteren) in genügend bekannter Weise gepaart.

---

[1]) Hierunter ist die sogenannte Bayer'sche Säure verstanden, vergl. Bd. 1, 639.

Die Reaktion lässt sich am Resorcin als Beispiel durch folgende allgemeine **Gleichung** wiedergeben:

$$R^I.NH_2, HCl + NO_2H = R^I.NN.Cl + 2H_2O$$

Chlorhydrat eines primären Amins — Chlorhydrat der Diazoverbindung eines primären Amins

$$1.\quad R^I.NN.Cl + C_6H_4(OH)_2 = HCl + R^I.NN.C_6H_3(OH)_2$$

Resorcin — Oxyazoverbindung

Die neu entstandene Oxyazoverbindung wird nun von uns als solche **nicht rein** abgeschieden; es wird vielmehr die nach ihrer Entstehung mittelst **Alkali** sogleich wieder in Lösung gebrachte Verbindung (beziehungsweise **wenn** sie leicht genug löslich ist, die bei der Reaktion entstandene Lösung **der** Verbindung $R^I.NN.C_6H_3(OH)_2$) sofort noch einmal mit einer Diazoverbindung der allgemeinen Formel $R^{II}.NN.Cl$ gepaart nach folgender Gleichung:

$$2.\quad R^{II}.NN.Cl + R^I.NN.C_6H_3(OH)_2 = HCl + \left.\begin{matrix}R^I.NN\\R^{II}.NN\end{matrix}\right\} C_6H_2(OH)_2$$

Chlorhydrat der Diazoverbindung eines primären Amins — Neuer Meta-Dioxyazofarbstoff

Zur Anwendung kommen folgende Diazoverbindungen und Phenole:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Anilin und Homologen	Resorcin und Homologe
Sulfanilsäure und Homologen	z. B. Orcin
Naphtylamin und Sulfosäuren	
Amidophenol und Homologen	
Amidophenoläthern u. Homologen	
Amidonaphtol und Sulfosäuren	
Amidobenzoësäure	
Amidoazobenzol und Sulfosäuren	

Patent-Anspruch: Das oben genauer beschriebene Verfahren zur Darstellung gelber, brauner und rothbrauner, in Wasser löslicher Azofarbstoffe, welche in einem Phenolrest zwei gleichartige oder verschiedenartige Azogruppen enthalten, durch Kombination von Diazoverbindungen mit den gewöhnlichen, aus dem Resorcin, Orcin oder anderen Homologen erhältlichen Azoverbindungen.

Farbenfabriken, vorm. Friedrich Bayer und Co. in Elberfeld. D. R.-P. Nr. 20000 vom 21. März 1882 ab.

Titel: Verfahren zur Herstellung brauner Farbstoffe, Amidonaphtalintetrazobenzolsulfosäuren.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Amidoazobenzolsulfosäuren	α-Naphtylamin β-Naphtylamin

Patent-Anspruch: Die Herstellung brauner Farbstoffe durch Kombination von Diazoazobenzolsulfosäuren mit Naphtylamin (α und β).

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld. D. R.-P. Nr. **20402** vom 30. März 1882 ab.

Titel: Verfahren zur Herstellung eines rothen Farbstoffs aus Alphadiazonaphtalinmonosulfosäure und der Alphamonosulfosäure des Betanaphtols, welche nach dem im Patent Nr. 18027 geschützten Verfahren gewonnen ist.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
α-Naphtylaminmonosulfosäure	β-Naphtolsulfosäure des Patentes Nr. 18027; vergl. Bd. I, 639.

Der so erhaltene Farbstoff färbt Wolle und Seide echt scharlachroth.

Patent-Anspruch: Die Herstellung eines neuen scharlachrothen Farbstoffs durch Einwirkung von Alphadiazonaphtalinmonosulfosäure auf die Alphamonosulfosäure des Betanaphtols.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. D. R.-P. Nr. **21 178** vom 26. Februar 1882 ab. Erloschen.

Titel: Verfahren zur Darstellung von rothen und braunen Azofarbstoffen aus Anthrol, Anthrolsulfosäuren und Bioxyanthracenen.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Anilin Toluidin Xylidin Kumidin α-Naphtylamin β-Naphtylamin Anisidin und deren Sulfosäuren Amidoanthraminsulfosäuren Amidoanthraminhydrürsulfos. Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Amidoazoxylol } und deren Mono- und Disulfosäuren	Anthrol, $C_{14}H_9.OH$ Anthrolsulfosäure, $C_{14}H_8<{OH \atop SO_3H}$ Anthroldihydrür, $C_{14}H_{11}.OH$ Anthrolhydrürsulfosäure α-Oxyanthrol (Dioxyanthracen) β-Oxyanthrol (Dioxyanthracen)

Patent-Ansprüche: Die Erzeugung von rothen und braunen Azofarbstoffen durch Paarung des Anthrols oder je eines der folgenden Abkömmlinge desselben:

Anthrolsulfosäure, Anthrolhydrür, Anthrolhydrürsulfosäure, α- und β-Oxyanthrol (Dioxyanthracen) mit je einer der folgenden Diazoverbindungen:

1. Diazobenzol, Diazotoluol, Diazoxylol, Diazokumol, α- und β-Diazonaphtalin, Diazoanisol;
2. den Sulfosäuren dieser Diazoverbindungen;
3. Diazoanthraminsulfosäure, Diazoanthraminhydrürsulfosäure;
4. Diazoamidoazobenzol, Diazoamidoazotoluol, Diazoamidoazoxylol;
5. den Mono- und Disulfosäuren dieser Diazoverbindungen.

Dahl und Co. in Barmen. D. R.-P. Nr. 21903 vom 25. März 1882 ab. Erloschen.

Titel: Verfahren zur Darstellung gelber Farbstoffe (der Sulfosäuren des Phenylamidoazobenzols).

Inhalt: Durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure, Schwefelsäuremonochlorhydrin oder eines Gemisches von Schwefelsäure und Natrium- oder Kaliumpyrosulfat auf Phenylamidoazobenzol oder dessen Homologen erhält man Sulfosäuren, welche als gelbe oder orangegelbe Farbstoffe Verwendung finden können.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren des Phenylamidoazobenzols durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid, rauchender Schwefelsäure, Schwefelsäurechlorhydrin, Schwefelsäuremonohydrat und Alkalipyrosulfaten, sowie Phosphorsäureanhydrid oder Metaphosphorsäure auf Phenylamidoazobenzol oder Phenylamidoazobenzolmonosulfosäuren.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. D R.-P. Nr. 22010 vom 2. September 1882 ab. Zusatzpatent zu Nr. 16482 vom 14. November 1879.

Titel: Verfahren zur Darstellung bordeauxrother Tetrazofarbstoffe.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Amidoazoxylol	β-Naphtoldisulfosäuren

Patent-Anspruch: Darstellung bordeauxrother Farbstoffe aus Diazoazoxylol und den in P. R. Nr. 3229 mit R-Salz und G-Salz bezeichneten Salzen der Betanaphtoldisulfosäuren oder mit dem Gemisch beider.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. D. R.-P. Nr. 22038 vom 26. Mai 1882 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus den Trisulfosäuren des Betanaphtols.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
α-Naphtylaminsulfosäure Amidoazobenzol Amidoazobenzolsulfosäure	β-Naphtoltrisulfosäure

(In der Patentschrift, aber nicht in dem unten folgenden Patentanspruch, ist ausserdem angegeben, dass noch die Kombinationen der β-Naphtoltrisulfosäure mit den Diazoverbindungen des Benzols, der Benzolsulfosäure, des Chlorxylols, Chloranisols, Nitrobenzols, Naphtalinsulfosäure, Methylazobenzols ($CH_3.C_6H_4.N = N.C_6H_5$), der Benzoësäure und des Zimmtsäuremethyläthers dargestellt worden sind, jedoch liefern die oben genannten drei Diazoverbindungen besonders schöne Farbstoffe, welche sich zum Färben der Baumwolle vorzüglich eignen sollen.)

Patent-Ansprüche: 1. Darstellung der Betanaphtoltrisulfosäure durch Sulfonirung des Betanaphtols und seiner Mono- und Disulfosäuren.

2. Darstellung von Azofarbstoffen durch Kombination der Betanaphtoltrisulfosäure mit den Diazoverbindungen aus Alphanaphtylaminsulfosäure, Amidoazobenzol und Amidoazobenzolsulfosäure, insofern diese Verbindung nicht nach den durch die D. R.-P. Nr. 4186, 7094 und 9384 geschützten Verfahren dargestellt ist.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. D. R.-P. Nr. 22265 vom 1. Juli 1882 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung von festem Kumidin.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
1. Kumidin (fest) 2. Kumidinsulfosäure	β-Naphtoldisulfosäure R β-Naphtolmonosulfosäuren β-Naphtol

Ueber die Darstellung des Kumidins nach diesem Patent vergl. Bd. I, 843.

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung eines krystallisirten Kumidins durch Umwandlung der rohen Chlorhydrate des Basengemisches in Nitrate, Abscheidung der Kumidine aus letzteren und Isolirung des krystallisirten Kumidins durch Fractioniren.

2. Die Verwendung des nach 1. gewonnenen Kumidins zur Darstellung von Diazokumol oder Diazokumolsulfosäure als Ausgangsprodukt für die Darstellung von Azofarbstoffen.

Farbfabrik, vorm. Brönner in Frankfurt a. M. D. R.-P. Nr. 22547 vom 5. Juli 1882 ab.

Titel: **Verfahren zur Umwandlung der von Schäffer beschriebenen β-Naphtolmonosulfosäure in zwei neue β-Naphtylaminsulfosäuren und Darstellung von Farbstoffen aus denselben.**

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
β-Naphtylaminsulfosäuren aus roher β-Naphtolmonosulfosäure	Phenolen, Oxyphenolen, Naphtolen } deren Aethern und Sulfosäuren

(Ueber die Nüancen der erhaltenen Farbstoffe vergl. Bd. 1, 524.)

Patent-Ansprüche: 1. Die Umwandlung der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure in zwei isomere neue β-Naphtylaminmonosulfosäuren durch Einwirkung von Ammoniak.

2. Die Darstellung von Azofarbstoffen durch Kombination der Diazoverbindungen der nach Patentanspruch 1. erhaltenen β-Naphtylaminsulfosäuren mit Phenolen, Oxyphenolen, Naphtolen, deren Aethern und Sulfosäuren.

Dr. W. Harmsen. D. R.-P. Nr. 22707 vom 9. September 1882 ab. Erloschen.

Titel: Verfahren zur Darstellung von gelben, orangen und rothen Farbstoffen durch Paarung von diazotirten Basen mit aromatischen Oxysäuren und einer Betaoxynaphtoësulfosäure.

Inhalt: Die Oxysäuren der aromatischen Reihe geben, wenn sie mit gleichen Molekülen diazotirter Basen vermischt werden, Farbstoffe, deren Farbe mit steigendem Kohlenstoffgehalt der Komponenten von Gelb bis Roth variirt. Die Karboxylgruppe der Oxysäuren ist in den neuen Körpern unverändert enthalten, so dass diese noch als Säuren fungiren, kohlensaure Salze zersetzen und selbst Salze bilden. Die Farbstoffe, welche ihrer Konstitution nach Oxyazokarbonsäuren sind, lösen sich in Alkohol mit lebhafter Farbe auf, während ihre Alkalisalze wasserlöslich sind und Wolle wie Seide direkt waschecht färben. Von diesen sind die Natriumsalze am lebhaftesten gefärbt und diese werden daher als Farbstoffe angewendet.

Die Darstellung derselben ist für die ganze Reihe dieselbe. Sie beruht darauf, dass gleiche Moleküle von diazotirten Basen und des Natriumsalzes einer aromatischen Oxysäure mit einander vermischt werden. Darauf wird die Mischung durch Natronlauge alkalisch gemacht, wobei der Farbstoff als Salz in Lösung geht. Nachdem von einigen gleichzeitig entstandenen harzartigen Schmieren abfiltrirt ist, wird das Filtrat direkt mit Kochsalz ausgesalzen, wobei der Farbstoff in Flocken ausfällt, welche abgepresst, getrocknet und pulverisirt werden.

Genauer beschrieben wird ein gelber Farbstoff aus Diazobenzol und m-Oxybenzoësäure (vergl. unter Benzol-azo-m-oxybenzoësäure). Ausserdem geben:

Gelbe Farbstoffe.

3 Theile Anilin . . . . mit 5 Theilen Oxymetatoluylsäure,
4 „ Toluidin . . . „ 5 „ Oxybenzoësäure.

Orange Farbstoffe.

5 Theile	Anilin	mit 9	Theilen	Oxyisophtalsäure,
7 „	Toluidin	„ 10	„	Oxytoluylsäure,
5 „	Toluidin	„ 8	„	Oxyisophtalsäure,
6 „	Xylidin	„ 7	„	Oxybenzoësäure,
4 „	Xylidin	„ 5	„	Oxytoluylsäure,
8 „	Xylidin	„ 11	„	Oxyisophtalsäure,
1 „	Kumidin	„ 1	„	Oxybenzoësäure,
9 „	Kumidin	„ 10	„	Oxytoluylsäure,
9 „	Kumidin	„ 11	„	Oxyphtalsäure.

Scharlachrothe Farbstoffe.

1 Theil	Anilin	mit 2	Theilen	β-Oxynaphtoësäure,
7 Theile	Toluidin	„ 12	„	β-Oxynaphtoësäure,
1 „	Naphtylamin .	„ 1	„	Oxybenzoësäure,
14 „	Naphtylamin .	„ 15	„	Oxytoluylsäure.

Ponceaurothe Farbstoffe.

5 Theile	Xylidin	mit 8	Theilen	β-Oxynaphtoësäure,
9 „	Kumidin	„ 14	„	β-Oxynaphtoësäure,
6 „	Naphtylamin . .	„ 7	„	Oxyisophtalsäure.

Kirschrothe Farbstoffe.

3 Theile Naphtylamin mit 4 Theilen β-Oxynaphtoësäure.

Indessen sind die Natriumsalze der vom Naphtylamin abzuleitenden Farbstoffe in Wasser nur ziemlich schwierig löslich. Man führt diese daher in die Sulfosäuren über. Die freie Säure, welche möglichst trocken sein muss, wird mit dem doppelten Gewicht englischer Schwefelsäure vom specif. Gew. 1,8 zwei Stunden lang unter beständigem Umrühren auf 160° erhitzt. Die tiefblaue Lösung wird in die vierfache Menge Wasser gegossen, wobei sich die besonders in verdünnter Schwefelsäure schwer lösliche Sulfosäure abscheidet. Nach vollständigem Erkalten werden die Flocken abgepresst oder ausgeschleudert, in Natronlauge gelöst und mit Kochsalz ausgesalzen. Die hier entstandenen Natronsalze sind leichter löslich und besitzen eine grössere Färbekraft als die direkt aus den Oxysäuren entstandenen Produkte. In gleicher Weise können selbstverständlich auch die übrigen Farbstoffe in die Sulfosäuren übergeführt werden, nur ist alsdann an Stelle der englischen rauchende Schwefelsäure anzuwenden.

Die rothen Farbstoffe, welche sich von der β-Oxynaphtoësäure (durch Ueberleiten von Kohlensäure über β-Naphtolnatrium bei 280° und Ausfällen des in Wasser gelösten Rückstandes mit Salzsäure erhalten) ableiten, führt man jedoch dadurch bequem in die Sulfosäuren über, dass man an Stelle der Oxynaphtoësäure deren Sulfosäure anwendet. Die Oxynaphtoësäure wird in koncentrirter Schwefelsäure gelöst und einige Zeit lang bei 150° erhitzt, bis ein Tropfen der Mischung sich in Wasser klar auflöst. Darauf verdünnt man mit der zehnfachen Menge Wasser und setzt zu der erwärmten Lösung Kalkmilch bis zur alkalischen Reaktion hinzu. Vom ausgeschiedenen Gyps wird abfiltrirt und die Lösung des Kalksalzes mit Salzsäure versetzt, wobei ein selbst in heissem Wasser schwer lösliches saures Kalksalz,

$(C_{10}H_5.OH.COOH.SO_3)_2Ca$, als ein aus äusserst feinen Nadeln bestehender Niederschlag ausfällt. Dieser wird durch Kochen mit der äquivalenten Menge Soda in Calciumkarbonat und das neutrale β-oxynaphtoësulfosaure Natrium übergeführt. Dieses löst sich leicht in Wasser, wird von kohlensaurem Kalk abfiltrirt und giebt mit diazotirtem Anilin und Toluidin scharlachrothe, mit Xylidin und Kumidin ponceaurothe und mit Naphtylamin dunkelkirschrothe Lösungen, welche, ganz wie oben beschrieben, mit Natronlauge neutralisirt, abfiltrirt und ausgesalzen werden. Besonders die auf letztere Weise erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich durch grosse Schönheit, Echtheit und Färbekraft aus.

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von gelben, orangen und rothen Farbstoffen durch Paarung von Oxybenzoësäure, Oxymetatoluylsäure (1.3.4), Oxyisophtalsäure (1.3.4) und β-Oxynaphtoësäure mit diazotirtem Anilin, Toluidin, Xylidin und Naphtylamin.

2. Verfahren zur Darstellung von β-Oxynaphtoësulfosäure durch Erhitzen von β-Oxynaphtoësäure mit Schwefelsäure, Neutralisiren mit Kalkmilch und Ausfällen eines sauren Kalksalzes mittelst Salzsäure, sowie zur Darstellung von Farbstoffen aus derselben durch Paarung mit diazotirten Basen.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. D.R.-P. Nr. 22714 vom 8. November 1882 ab. Erloschen.

Titel: Verfahren zur Darstellung brauner Azofarbstoffe aus Chrysoïdinen und Diazoverbindungen.

Inhalt: Durch Kombination von Chrysoïdin, seinen Homologen und Derivaten (z. B. Sulfosäuren oder Karbonsäuren) mit Diazoverbindungen werden braune Azofarbstoffe erhalten.

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
1. Anilin Toluidin Xylidin Kumidin Amidoazobenzol Naphtylamin Anisidin Phenitidin oder	Chrysoïdinen { und nachträgliche Sulfurirung oder Chrysoïdinsulfosäuren Chrysoïdinkarbonsäuren
2. deren Sulfosäuren oder Karbonsäuren	Chrysoïdinen oder deren Sulfosäuren oder Karbonsäuren.

Patent-Anspruch: Darstellung von in Wasser löslichen Farbstoffen vom Typus des oben erwähnten m-Phenylendiamindisazobenzols, welche erhalten werden können:

a) Durch Behandeln der aus Chrysoïdinen und den Diazoverbindungen des Benzols, Toluols, Xylols, Kumols, Azobenzols, Naphtalins, Anisidins oder Phenetols erhaltenen spritlöslichen Substanzen mit Schwefelsäure.

b) Durch Einwirkung der oben genannten Diazoverbindungen auf Chrysoïdinsulfosäuren oder Chrysoïdinkarbonsäuren.

c) Durch Einwirkung von Sulfo- oder Karbonylderivaten der genannten Diazoverbindungen auf Chrysoïdine, Chrysoïdinsulfosäuren und Chrysoïdinkarbonsäuren.

Direktion des Vereins Chemischer Fabriken in Mannheim. D. R.-P. Nr. 26012 vom 27. Februar 1883 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung rother Farbstoffe durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Alphanaphtolsulfosäuren.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Xylidin Aethylxylidin Amidoazobenzol und dessen Sulfosäuren β-Naphtylamin α-Naphtylamin Benzidin	α-Naphtolsulfosäuren, deren Natronsalze in Alkohol leicht löslich sind. (Diese Sulfosäuren bilden sich entweder durch Sulfuriren von α-Naphtol neben der Schäffer'schen Säure oder durch Kochen der Diazoverbindung der Piria'schen Naphthionsäure mit Wasser)

(Die Farbstoffe zeichnen sich durch ihre geringe Löslichkeit und grössere Affinität zur Gewebsfaser, dem entsprechend auch durch grössere Wasch- und Walkechtheit aus.)

Patent-Ansprüche: 1. Die Darstellung rother und violetter Farbstoffe durch Einwirkung von Diazoxylol, Diazoäthylxylol, Diazoazobenzol, Alpha- und Beta-Diazonaphtalin, Diazodiphenyl und deren Sulfosäuren, welche neben der Schäffer'schen durch direkte Sulfurirung des Alphanaphtols entstehen.

2. Die Darstellung rother und violetter Farbstoffe durch Einwirkung der in 1. genannten Diazoverbindungen auf diejenigen Sulfosäuren des Alphanaphtols, welche durch Sulfurirung des Naphtylamins, Diazotirung der erhaltenen Amidosulfosäuren und Zersetzung der Diazoverbindungen durch Wasser erhalten werden.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld. D. R.-P. Nr. 26231 vom 10. Mai 1883 ab. Zweites Zusatzpatent zu Nr. 18027 vom 18. März 1881.

Titel: Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus einer neuen Monosulfosäure des Betanaphtols.

Inhalt: Die neben der Bayer'schen Säure in dem rohen Sulfurirungsprodukt des β-Naphtols vorkommenden Körper werden durch Diazobenzol, Diazotoluol, Diazoxylol, Diazonaphtalin etc. vorher entfernt. (Vergl. Bd. I, 637.)

Patent-Anspruch: Die Abscheidung der Schäffer'schen Monosulfosäure des Betanaphtols von der isomeren, mit ihr im Gemenge dargestellten Alphamonosulfosäure des Betanaphtols durch Einwirkung von Diazobenzol, Diazotoluol, Diazoxylol, Diazonaphtalin oder anderen Diazoverbindungen auf die wässerige und alkalische Lösung beider Salze, derartig:

1. dass man von der Diazoverbindung mindestens diejenige Menge hinzusetzt, welche sowohl die verunreinigenden Stoffe, als auch die Schäffer'sche Monosulfosäure bindet, und den Farbstoff aussalzt, oder derartig:

2. dass man zunächst so viel von der Diazoverbindung zusetzt, als erforderlich ist, um die verunreinigenden Stoffe in Form eines schwer löslichen Niederschlages zu fällen, und nach dessen Entfernung die Schäffer'sche Monosulfosäure durch weiteren entsprechenden Zusatz der Diazoverbindung ausfällt und den Farbstoff aussalzt.

Dahl und Co. in Barmen. D. R.-P. Nr. 26308 vom 6. Mai 1883 ab.

Titel: Verfahren zur Trennung von Azofarbstoffen gemischter Naphtolsulfosäuren unter theilweiser Benutzung des durch Patent Nr. 18027 geschützten Verfahrens.

Inhalt: Anstatt ein Gemenge von Naphtolsulfosäuren zu trennen und aus den getrennten Verbindungen mit Diazoverbindungen Farbstoffe darzustellen, kann man auch die aus den rohen Naphtolsulfosäuren hervorgehenden Azofarbstoffe durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Thonerde-, Kalk-, Baryt- und Strontiansalze von einander scheiden.

Diese Trennung wird angewendet auf diejenigen Azofarbstoffe, welche dargestellt sind aus einem Gemenge der α- und β-Monosulfosäure des β-Naphtols mittelst Diazonaphtalinmonosulfosäure (Anspruch I.), sowie aus einem Gemenge der Di- und Trisulfosäure des β-Naphtols mittelst Diazonaphtalinmonosulfosäure, Diazoazobenzol und Diazoazobenzolmonosulfosäure (Anspruch II.).

Beispiel zu Anspruch I.

50 kg Farbstoff, dargestellt aus α-Diazonaphtalinmonosulfosäure und den gemischten Alpha- und Betamonosulfosäuren des Betanaphtols, werden in ca. 1000 Litern Wasser heiss gelöst; es wird so lange eine Lösung von schwefelsaurer Thonerde und Ammoniak zugegeben, als noch ein Niederschlag beim Erkalten erfolgt. Man lässt nun erkalten und filtrirt von dem Thonerdelack des Farbstoffs der Betasulfosäure des Betanaphtols ab. Im Filtrat fällt man den Farbstoff der Alphasulfosäure des Betanaphtols mit Kochsalz aus.

Beispiel zu Anspruch II.

50 kg Farbstoff, dargestellt aus den gemischten Di- und Trisulfosäuren des Betanaphtols (durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Betanaphtol bei 130 bis 140° C.) und Diazoazobenzolmonosulfosäure, werden in ca. 1000 Litern Wasser heiss gelöst und so lange mit einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde und Ammoniak versetzt, als noch ein Niederschlag beim Erkalten erfolgt. Man lässt erkalten und filtrirt von dem Thonerdelack des Farbstoffes der Betanaphtoldisulfosäure ab. Im Filtrat fällt man den Farbstoff der Betanaphtoltrisulfosäure mit Kochsalz aus.

An Stelle der Thonerdesalze können auch die Kalk-, Baryt- und Strontiansalze angewendet werden.

Wendet man z. B. zur Trennung des Farbstoffs (Anspruch I.), der aus gemischter Alpha- und Betamonosulfosäure des Betanaphtols und Alphadiazonaphtalinmonosulfosäure gewonnen ist, anstatt Thonerde einen Ueberschuss von Chlorcalcium an, so scheidet sich das Kalksalz des Farbstoffs der Alphasulfosäure des Betanaphtols beim Erkalten in Krystallen aus.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Trennung von Azofarbstoffen, welche dargestellt sind durch Einwirkung von:

I. einem Gemenge der Alpha- und Betamonosulfosäure des Betanaphtols auf:

1. Alphadiazonaphtalinmonosulfosäure,
2. Diazoazobenzolmonosulfosäure,

und zwar unter theilweiser Benutzung des durch das Patent Nr. 18027 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Azofarbstoffen;

II. einem Gemenge der Di- und Trisulfosäure des Betanaphtols auf:

1. Alphadiazonaphtalinmonosulfosäure,
2. Diazoazobenzol,
3. Diazoazobenzolmonosulfosäure,

nach den oben beschriebenen Beispielen mittelst der Thonerde-, Kalk-, Baryt- oder Strontiansalze.

Société Anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in St. Denis. D. R.-P. Nr. 26642 vom 14. December 1882 ab.

Titel: Neuerungen in der Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Brom auf Azofarbstoffe.

Inhalt: Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Herstellung bromirter Azofarbstoffe. Unter Azofarbstoffen sind die sämmtlichen Farbstoffe zu verstehen, welche durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Phenole und Amine oder deren Sulfosäuren entstehen. Das Verfahren beruht auf dem Grundsatz, dass das Brom sehr schnell auf Azofarbstoffe einwirkt; es entstehen hieraus Substitutionsprodukte, deren Farbe nicht immer von derjenigen des ursprünglichen Farbstoffs abweicht, die aber durch ihre färbenden Eigenschaften einen industriellen Werth besitzen.

Das Verfahren lässt sich besonders auf diejenigen 20 Azofarbstoffe anwenden, die durch Kombination der Diazoverbindungen aus m-Sulfanilsäure, p-Sulfanilsäure, Amidobenzoldisulfosäure, o-Toluidinsulfosäure und p-Toluidinsulfosäure mit α-Naphtol, β-Naphtol, Dimethylanilin oder Diphenylamin gebildet werden.

Das Bromiren dieser Substanzen geschieht in der Weise, wie es bei dem β-Naphtolorange geschildert ist.

Patent-Anspruch: Die Herstellung gelber und rothgelber Farbstoffe durch Einwirkung des Broms auf die durch die Einwirkung des Broms auf die durch die oben genannten 20 Reaktionen erhaltenen Azofarbstoffe.

Louis Freund. D. R.-P. Nr. 27 346 vom 24. Februar 1883 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung von Amidonaphtalindisulfosäuren **und von Azofarbstoffen** aus denselben.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:	
1. 30 Thle. **Amidonaphtalindisulfosäure aus Naphtalindisulfos.** (α- oder β-) aus Naphtalin und Schwefelsäure Diazotirt mit 6,9 kg Natriumnitrit	2a. Phenol (9,4 Thle.) gelborange	
	Anisol (10,5 Thle.) Orcin (12,5 Thle.) Resorcin (11 Thle.) Benzylresorcin (20 Thle.)	rothorange bis braunorange
	Naphtol (14,4 Thle.) Naphtoläthyläther (17,2 Thle.) Naphtolsulfosäure (22,4 Thle.) Naphtoldisulfosäure (30,4 Thle.) Dioxynaphtalin (16 Thle.)	ponceauroth
	Anilin (9,3 Thle.) Toluidin (10,5 Thle.) Xylidin (11,7 Thle.) Sulfanilsäure (17,2 Thle.) Xylidinsulfosäure (18,6 Thle.) Amidoazobenzol (18 Thle.) Amidoazobenzolmonosulfosäure (26 Thle.) Amidoazobenzoldisulfosäure (34 Thle.)	bordeauxroth bis violett
	α-Naphtylamin (14,3 Thle.) β-Naphtylamin (14,3 Thle.) Amidonaphtalindisulfosäure (30,3 Thle.) Dimethylanilin (12,1 Thle.) Monoäthylanilin (12,1 Thle.) Diphenylamin (15,9 Thle.) Diphenylaminsulfos. (23,9 Thle.)	gelbbraun bis rothbr.
2b. **Anilin** (9,3 Thle.) **Toluidin** (10,5 Thle.) **Xylidin** (11,7 Thle.) **Sulfanilsäure** (17,2 Thle.) **Xylidinsulfos.** (18,6 Thle.) **Amidoazobenzol** (18 Thle.) **Amidoazobenzolmonosulfosäure** (26 Thle.) **Amidoazobenzoldisulfosäure** (30,3 Thle.) **α-Naphtylamin** (14,3 Thle.) **β-Naphtylamin** (14,3 Thle.) **Amidonaphtalindisulfosäure** (30,3 Thle.)	3. Amidonaphtalindisulfosäure (80,3 Thle.)	

Patent-Anspruch: Die Herstellung von Amidonaphtalindisulfosäuren **durch Reduktion** der in Nitroprodukte übergeführten Naphtalindisulfosäuren, sowie ferner die Herstellung von Farbstoffen aus den so ge-

wonnenen Amidonaphtalindisulfosäuren durch Einwirkung der Diazoverbindungen derselben auf die unter 2a) angeführten Körper oder durch Einwirkung der Amidonaphtalindisulfosäuren auf die Diazoverbindungen der unter 2b) angeführten Körper.

Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld. D. R.-P. Nr. 27954 vom 5. December 1883 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren des Benzidins und Benzidinsulfons, sowie zur Darstellung neuer Azofarbstoffe aus den Tetrazoverbindungen derselben und Aminen, Phenolen oder deren Sulfosäuren.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
A. Benzidindisulfosäure	β-Naphtylamin (dunkelroth) Dimethyl-β-naphtylamin (violettroth) Naphthionsäure (roth) β-Naphtylaminsulfosäuren (roth)
B. Benzidintri- und tetrasulfosäure	β-Naphtol (braunroth) β-Naphtol-Δ-monosulfosäure (scharlachroth) β-Naphtoldisulfosäuren (dunkelroth)
C. Benzidinsulfonmonosulfosäure	α-Naphtylamin (rothviolett) β-Naphtylamin und dessen Sulfosäuren (roth) Naphthionsäure (braunviolett) β-Naphtol und dessen Mono- und Disulfosäuren (roth) Dimethyl-β-naphtylamin (violett)
D. Benzidinsulfondisulfosäure	α-Naphtylamin (braunviolett) Naphthionsäure (braunviolett) β-Naphtylamin und dessen Sulfosäuren (violett) Phenyl-β-naphtylamin (blau) Dimethyl-β-naphtylamin (blau) β-Naphtol (dunkelroth) β-Naphtolmono- und disulfosäuren (roth)

Patent-Ansprüche: 1. Die Erzeugung einer neuen Tri- und Tetrasulfosäure des Benzidins, einer neuen Monosulfo- und einer neuen Disulfosäure des Benzidinsulfons im Gemenge mit der von P. Griess gefundenen Disulfosäure des Benzidins durch längeres, mehr als viertelstündiges Er-

hitzen von freiem Benzidin oder dessen Salzen, namentlich des schwefelsauren Benzidins, mit der zwei- und mehrfachen Menge rauchender oder 66er Schwefelsäure oder einer analogen Menge der Pyroschwefelsäure oder des Schwefelsäureanhydrids oder des Monochlorhydrins bei Temperaturen von über 170° C.; ferner die Trennung der Tri- und Tetrasulfosäure des Benzidins von den übrigen genannten Stoffen durch Eingiessen der Schmelze in Wasser.

2. Das Verfahren der Trennung der Trisulfosäure von der Tetrasulfosäure des Benzidins vermöge der Leichtlöslichkeit des Barytsalzes des ersteren und der Schwerlöslichkeit des Barytsalzes des letzteren in Wasser.

3. Das Verfahren zur Trennung der neuen Disulfosäure des Benzidinsulfons von der mit ihr gemischten Monosulfosäure des Benzidinsulfons und der Griess'schen Disulfosäure des Benzidins durch Auskochen des Gemisches mit Wasser, sowie das Verfahren der Trennung der Monosulfosäure des Benzidinsulfons und dem restirenden Gemenge durch Darstellung und Krystallisation des schwer löslichen Kalk- oder Bariumsalzes derselben.

4. Die Ueberführung der Monosulfosäure des Benzidinsulfons in ihre Disulfosäure durch längeres Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure oder deren Aequivalenten bis über 170° C.

5. Das Verfahren der Darstellung der vorstehend bezeichneten neuen Farbstoffe durch Paarung der daselbst unter A., B., C. und D. angegebenen Sulfosäuren des Benzidins und des Benzidinsulfons in Form ihrer Tetrazoverbindungen mit den bezeichneten Amiden und Phenolen und deren Sulfosäuren.

Paul Böttiger. D.R.-P. Nr. 28753 vom 27. Februar 1884 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Kombination von Tetrazodiphenylsalzen mit α- oder β-Naphtylamin oder deren Mono- und Disulfosäuren.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Benzidin	α-Naphtylamin, β-Naphtylamin } und Sulfurirung oder deren Mono- und Disulfosäuren

Patent-Ansprüche: 1. Darstellung neuer spirituslöslicher Farbstoffe durch Kombination von Tetrazodiphenylsalzen mit α- oder β-Naphtylamin oder deren Salzen.

2. Ueberführung der unter 1. erhaltenen spirituslöslichen Farbstoffe in ihre bez. Mono- oder -Disulfosäuren durch Behandeln dieser spirituslöslichen Farbstoffe oder deren Salze mit koncentrirter Schwefelsäure, Schwefelsäureanhydrid oder Monochlorhydrin.

3. Darstellung neuer wasserlöslicher Farbstoffe durch Kombination von Tetrazodiphenylsalzen mit den Mono- oder -Disulfosäuren des α- oder β-Naphtylamins oder mit Salzen dieser Sulfosäuren.

Dr. Ludwig Paul. D. R.-P. Nr. 28820 vom 13. Decbr. 1883 ab.

Titel: Verfahren zur Herstellung brauner und rother Farbstoffe.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Amidoazobenzol, dessen Homologen und Sulfosäuren	Schwer und leicht lösliche Modifikationen der α- und β-Naphtylaminmonosulfosäure

Die so erhaltenen Farbstoffe sind braun; um sie in rothe Farbstoffe überzuführen, werden sie diazotirt und entweder

α) mit Phenolen, Naphtolen oder deren Sulfosäuren kombinirt oder

β) durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt.

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung blaurother Farbstoffe, indem man die aus Diazoazobenzol, dessen Homologen und Sulfosäuren und den Monosulfosäuren des α- und β-Naphtylamins erhaltenen braunen Farbstoffe diazotirt und mit Phenolen und Naphtolen und deren Sulfosäuren kombinirt.

2. Verfahren zur Herstellung rother Farbstoffe, indem man die vorbezeichneten braunen Farbstoffe diazotirt und mittelst kochenden Wassers, welches angesäuert ist, zersetzt.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst am Main. D. R.-P. Nr. 29067 vom 16. December 1883 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Doppelverbindungen der Azofarbstoffe mit Bisulfiten.

Inhalt: Es werden Bisulfitverbindungen dargestellt aus den Azofarbstoffen aus:

1. Anilin . . . . mit β-Naphtol
2. Orthotoluidin . . . . „ „
3. Paratoluidin . . . . „ „
4. Metaxylidin . . . . „ „
5. Orthoxylidin . . . . „ „
6. Paraxylidin . . . . „ „
7. Festes Kumidin . . . . „ „
8. Flüssiges Kumidin . . . . „ „
9. Im Kern äthylirtes Xylidin . . . . . „ „
10. Amidoazobenzol . . . . „ „
11. Alphanaphtylamin . . . . „ „
12. Betanaphtylamin . . . . „ „
13. Orthoamidoanisol . . . . „ „
14. Orthoamidophenetol . . . . „ „

15. **Orthoamidoparakresoläther** . . . mit β-Naphtol
16. **Orthoamidophenol** . . . . „ „
17. „ . . . . „ Resorcin
18. „ . . . . „ Methyl-β-Naphtol
19. „ . . . . „ Aethyl-β-Naphtol
20. **Paraamidophenol** . . . . „ β-Naphtol
21. „ . . . . „ Resorcin
22. „ . . . . „ Methyl-β-Naphtol
23. „ . . . . „ Aethyl-β-Naphtol
24. Orthochlororthoamidophenol . . „ β-Naphtol
25. „ . . „ Resorcin
26. „ . . „ Methyl-β-Naphtol
27. „ . . „ Aethyl-β-Naphtol
28. Parachlororthoamidophenol . . . „ β-Naphtol
29. „ . . . „ Resorcin
30. „ . . . „ Methyl-β-Naphtol
31. „ . . . „ Aethyl-β-Naphtol
32. Gewhnl. Dichlororthoamidophenol „ β-Naphtol
33. „ „ „ Resorcin
34. „ „ „ Methyl-β-Naphtol
35. „ „ „ Aethyl-β-Naphtol
36. Dichlorparaamidophenol . . . . „ β-Naphtol
37. „ . . . . „ Resorcin
38. „ . . . . „ Methyl-β-Naphtol
39. „ . . . . „ Aethyl-β-Naphtol
40. Trichloramidophenol . . . . . . „ β-Naphtol
41. „ . . . . . . „ Resorcin
42. „ . . . . . . „ Methyl-β-Naphtol
43. „ . . . . . . „ Aethyl-β-Naphtol
44. Monobromorthoamidophenol . . „ β-Naphtol
45. „ . . „ Resorcin
46. „ . . „ Methyl-β-Naphtol
47. „ . . „ Aethyl-β-Naphtol
48. Dibromorthoamidophenol . . . . „ β-Naphtol
49. „ . . . . „ Resorcin
50. „ . . . . „ Methyl-β-Naphtol
51. „ . . . . „ Aethyl-β-Naphtol
52. Orthoamidonitrophenol . . . . . „ β-Naphtol
53. „ . . . . . „ Resorcin
54. „ . . . . . „ Methyl-β-Naphtol
55. „ . . . . . „ Aethyl-β-Naphtol
56. Orthoamidonitrochlorphenol . . „ β-Naphtol
57. „ . . „ Resorcin
58. „ . . „ Methyl-β-Naphtol
59. „ . . „ Aethyl-β-Naphtol
60. Orthoamidoparakresol . . . . . . „ β-Naphtol
61. „ . . . . . . „ Resorcin
62. „ . . . . . . „ Methyl-β-Naphtol
63. „ . . . . . . „ Aethyl-β-Naphtol
64. **Pikraminsäure** . . . . „ β-Naphtol
65. „ . . . . „ Resorcin
66. „ . . . . „ Methyl-β-Naphtol

67.	Pikraminsäure	mit	Aethyl-β-Naphtol
68.	Benzidin	„	β-Naphtol
69.	„	„	Resorcin
70.	„	„	Methyl-β-Naphtol
71.	„	„	Aethyl-β-Naphtol
72.	Paraphenyldiamin	„	β-Naphtol
73.	Anilin	„	Dimethylanilin
74.	„	„	Diäthylanilin
75.	Paranitranilin	„	Diphenylamin
76.	Metaamidobenzoësäure	„	β-Naphtol
77.	Metaamidobenzaldehyd	„	„
78.	Sulfanilsäure	„	„
79.	Alphanaphtylaminmonosulfos.	„	„

Patent-Ansprüche: 1. Die Ueberführung der oben angeführten, aus den aufgezählten Komponenten in der gebräuchlichen Weise erhaltbaren Azofarbstoffe in wasserlösliche Bisulfitdoppelverbindungen durch Behandlung in geeigneten Medien mit den doppeltschwefligsauren Salzen der Alkalien oder anderer Basen.

2. Die Erzeugung echter Färbungen durch Imprägniren der Textilfaser mit der Bisulfitverbindung eines spritlöslichen Azofarbstoffs unter gleichzeitiger Anwendung oder unter Hinweglassung der gebräuchlichen Mordants, wie Thonerde, Eisen oder Chromoxydsalzen, und nachherige Entwickelung der echten Farbe:

a) durch Dämpfen;
b) durch Behandlung mit alkalischen Lösungen;
c) durch Erhitzen mit der Lösung eines salpetrigsauren Salzes.

Dahl und Co. in Barmen. D. R.-P. Nr. 29084 vom 2. März 1884 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung und Trennung von β-Naphtylaminmonosulfosäuren, sowie zur Gewinnung von Azofarbstoffen aus einer derselben.

Inhalt und die Patentansprüche sind bereits in Bd. I, S. 517 ff. mitgetheilt.

Direktion des Vereins chemischer Fabriken in Mannheim. D. R.-P. Nr. 29957 vom 19. Februar 1884 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Hydrazotoluoldisulfosäure, beziehungsweise bromirter Hydrazobenzoldisulfosäure und Phenolen, Naphtolen und deren Sulfosäuren.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Tolidindisulfosäure[1] (aus o-Nitrotoluol-p-sulfosäure) oder Dibrombenzidindisulfosäure[2]	Phenol, Kresolen, Xylenolen (Gelb); Resorcin (Orange); α-Naphtol, β-Naphtol (Roth)

Patent-Ansprüche: 1. Die Darstellung gelber bis rother Farbstoffe durch Einwirkung der Diazoverbindung der von Neale in Liebig's Annalen Bd. 203, 76 ff. beschriebenen sogenannten Hydrazotoluoldisulfosäure auf Phenole, Naphtole und deren Sulfosäuren.

2. Die Darstellung analoger Farbstoffe aus den von Jordan in Liebig's Annalen Bd. 202, 361 ff. beschriebenen Bromderivaten der Brunnemann'schen sogenannten Hydrazobenzoldisulfosäure.

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris. D. R.-P. Nr. 29991 vom 25. März 1884 ab.

Titel: Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen, welche vegetabilische Faser echt gelb färben, so dass dieselbe einem Seifenbade von 60° C. widerstehen kann.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
p-Amidobenzoësäure oder m-Amidobenzoësäure	Diphenylamin oder Benzylanilin

Patent-Anspruch: Die Herstellung gelber Farbstoffe durch die Einwirkung der Para- oder der Metadiazobenzoësäure auf Diphenylamin oder Monobenzylanilin, welche Farbstoffe auf vegetabilischer Faser gelbe Farben erzeugen, die einem Seifenbade bis zu 60° C. widerstehen können.

Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld. D. R.-P. Nr. 30077 vom 1. März 1884 ab. 4. Zusatzpatent zu Nr. 18027 vom 18. März 1881 ab. Längste Dauer 17. März 1896.

Titel: Verfahren zur Trennung der Alphamonosulfosäure des Betanaphtols von den mit ihr im Gemenge erzeugten Sulfosäuren durch Anwendung des Tetrazodiphenyls, dessen Homologen und Sulfosäuren.

---

[1]) Ann. (1880) 203, 76. — [2]) Ann. (1880) 202, 361.

Inhalt: Behufs der Trennung der Monosulfosäuren des β-Naphtols (vergl. Bd. 1, 637) wird die

Diazoverbindung aus:	Kombinirt mit:
Benzidin oder dessen Homologen und Sulfosäuren dieser Substanzen	der rohen β-Naphtolmonosulfosäure

(Dadurch wird zuerst ein dritter nicht näher beschriebener Körper abgeschieden, dann die Schäffer'sche β-Naphtolsulfosäure.)

Patent-Anspruch: Verfahren zur Isolirung der Alphamonosulfosäure des Betanaphtols von den mit ihr im Gemenge erzeugten Sulfosäuren durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl, dessen Homologen und Sulfosäuren auf das wässerig gelöste, hinreichend alkalisch gemachte Gemenge der Salze

a) entweder derart, dass man von der Tetrazoverbindung diejenige Menge hinzusetzt, welche die verunreinigenden Körper einschliesslich der Schäffer'schen Monosulfosäure bindet und den hieraus entstehenden Farbstoff aussalzt und trennt;

b) oder derart, dass man zunächst nur so viel von der Tetrazoverbindung zusetzt, um den verunreinigenden fremden Körper als Farbstoff zu fällen und zu trennen, demnächst aber so viel, um die Schäffer'sche Säure ebenfalls in Form eines Niederschlages abzuscheiden.

Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld. D. R.-P. Nr. 30080 vom 19. April 1884 ab. Abhängig vom Patent Nr. 29067.

Titel: Verfahren zur Darstellung der wasserlöslichen Doppelverbindungen von gewissen monosulfurirten, schwer löslichen Azofarbstoffen mit Bisulfiten und zum Färben und Drucken mit denselben.

Inhalt: Der Inhalt ergiebt sich aus den unten folgenden Patentansprüchen.

Patent-Ansprüche (abhängig vom Patent Nr. 29067):

1. Die Umwandlung der durch Kombination: a) des Diazoazobenzols und seiner Homologen mit den beiden β-Naphtolmonosulfosäuren;

b) des Tetrazodiphenyls und seiner Homologen mit den beiden β-Naphtolmonosulfosäuren;

c) des α- und β-Diazonaphtalins mit den beiden β-Naphtolmonosulfosäuren;

d) der Diazoazobenzolmonosulfosäure und ihrer Homologen mit α- und β-Naphtol, nach bekannter Methode erzeugten Farbstoffe in wasserlösliche Bisulfitverbindungen.

2. Die Anwendung der unter 1. erwähnten Bisulfitverbindungen zum Färben und Drucken, indem die mit denselben imprägnirten Stoffe gedämpft oder mit alkalischen Lösungen behandelt werden.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst am Main. D. R.-P. Nr. 30598 vom 1. Juni 1884 ab; Zusatz zu Patent Nr. 29067.

Titel: Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Doppelverbindungen der Azofarbstoffe mit Bisulfiten.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Diamidooxysulfobenzid	β-Naphtol
Diamidooxysulfotoluid	Resorcin
Dichlordiamidooxysulfobenzid	Methyl-β-Naphtol
Dibromdiamidooxysulfobenzid	Aethyl-β-Naphtol
Dijoddiamidooxysulfobenzid oder deren Methyläther, Aethyläther oder Amyläther	

Die auf diese Weise erhaltenen Azofarbstoffe werden, wie im Hauptpatente angegeben, in die Bisulfitdoppelverbindungen umgewandelt.

Patent-Ansprüche: 1. Die Ueberführung der oben angeführten aus den aufgezählten Komponenten in der gebräuchlichen Weise erhaltbaren Azofarbstoffe in wasserlösliche Bisulfitdoppelverbindungen durch Behandlung in geeigneten Medien mit den doppeltschwefligsauren Salzen der Alkalien oder anderen Basen.

2. Die Erzeugung echter Färbungen durch Imprägniren der Textilfaser mit der Bisulfitverbindung der oben genannten Azofarbstoffe unter gleichzeitiger Anwendung oder Hinweglassung der gebräuchlichen Mordants, wie Thonerde-, Eisen- oder Chromoxydsalze, und nachherige Entwickelung der echten Farbe:

a) durch Dämpfen;
b) durch Behandlung mit alkalischen Lösungen;
c) durch Erhitzen mit der Lösung eines salpetrigsauren Salzes.

Dahl und Co. in Barmen. D. R.-P. Nr. 30640 vom 20. Mai 1884 ab.

Titel: Verfahren zur Trennung der Azofarbstoffe, welche aus diazotirten β-Naphtylaminmonosulfosäuren durch Kombination mit α-Naphtolmonosulfosäuren hergestellt sind.

Inhalt: Das Gemenge der schwer löslichen β-Naphtylaminsulfosäuren, welches durch Sulfuriren von β-Naphtylamin entsteht, wird in die Diazoverbindungen übergeführt und letztere mit der α-Naphtolsulfosäure aus Naphthionsäure oder Sulfonaphtalidamsäure kombinirt. Dabei entstehen Farbstoffe, von denen die aus der Säure I und II ungleich löslicher sind im Vergleich zu denen aus der Säure III und sich daher von der letzteren trennen lassen. Die Trennung geschieht durch längeres Stehen der Lösungen oder

successives Ausfällen mit Kochsalz, wobei sich zuerst die Farbstoffe aus den Säuren I und II abscheiden.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Trennung der Azofarbstoffe der β-Naphtylaminsulfosäuren I und II von denjenigen der β-Naphtylaminsulfosäure III (Patent Nr. 29084), welche in den Farbstoffgemengen enthalten sind, die durch Einwirkung der Diazoverbindungen der durch Sulfurirung des β-Naphtylamins entstehenden Gemenge der schwer löslichen β-Naphtylaminsulfosäuren auf die α-Naphtolmonosulfosäuren der Naphthionsäure und der Sulfonaphtalidamsäure erhalten werden durch Abfiltriren der sich aus den Farbstoffansätzen direkt oder auf Zusatz von wenig Salz ausscheidenden Theile (Farbstoffe der β-Naphtylaminmonosulfosäuren I und II) und nachheriges Aussalzen der im Filtrat befindlichen Farbstoffe der β-Naphtylaminmonosulfosäure III.

Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld. D. R.-P. Nr. 31658 vom 14. Juni 1884 ab.

Titel: Verfahren zur Herstellung gelber Azofarbstoffe durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl und Tetrazodixylyl auf die Oxybenzoësäuren.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Benzidin Tolidin Diamidodixylyl	Oxybenzoësäure

Patent-Anspruch: Die Herstellung gelber Farbstoffe durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl und Tetrazodixylyl auf die Oxybenzoësäuren.

Leo Vignon und Co. in Lyon. D. R.-P. Nr. 32291 vom 27. Februar 1884 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung von orangerothen und violetten Azofarbstoffen durch Einwirkung von Diazokörpern auf α-Naphtoldisulfosäure.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Anilin Sulfanilsäure u. deren Homologen Amidonaphtalin Naphthionsäure Amidoazobenzol Amidoazobenzolmonosulfosäure Amidoazobenzoldisulfosäure und deren Homologen	α-Naphtoldisulfosäure (aus α-Naphtol; vergl. Bd. 1, 630)

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, welche sich in sauren Bädern langsam auf der thierischen Faser fixiren, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen der Amine und ihrer Sulfoderivate, insbesondere des Xylidins, Amidoazobenzols und deren Sulfoderivate, auf α-Naphtoldisulfosäure einwirken lässt.

P. Monnet u. Co. in La Plaine bei Genf. D. R.-P. Nr. 32502 vom 7. Oktober 1884 ab. Erloschen.

Titel: Verfahren zur Herstellung eines braunen Azofarbstoffs durch Einwirkung von Metaphenylendiamin auf diazotirtes Paraphenylendiamin.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
p-Phenylendiamin	m-Phenylendiamin

Patent-Anspruch: Ein Verfahren zur Darstellung eines braunen Farbstoffs, darin bestehend, dass man eine Lösung von salzsaurem Metaphenylendiamin bei 0° C., beziehungsweise einer in der Nähe von 0° C. liegenden Temperatur auf eine diazotirte Paraphenylendiaminlösung (Molekül auf Molekül) einwirken lässt, die entstehende Base ausfällt, filtrirt und mit Salzsäure behandelt.

Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld. D. R.-P. Nr. 32958 vom 20. November 1884 ab.

Titel: Verfahren zur Herstellung gelber Azofarbstoffe aus Benzidin und dessen Homologen.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
1. Benzidin Tolidin Diamidodixylyl	Amidobenzolsulfosäure Amidotoluolsulfosäure Amidoxylolsulfosäure
2. Amidobenzolsulfosäure Amidotoluolsulfosäure Amidoxylolsulfosäure	Benzidin Tolidin Diamidodixylyl

Patent-Ansprüche: 1. Die Herstellung gelber Farbstoffe durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl aus Benzidin, Tetrazoditolyl aus technischem o- und p-Nitrotoluol oder Tetrazodixylyl aus technischem Nitroxylol durch alkalische Reduktion und Umlagerung der Hydrazoverbindungen mit Säuren auf die Monosulfosäuren des Anilins, Toluidins und Xylidins.

2. Herstellung gelber Farbstoffe aus den technischen Sulfosäuren des Diazobenzols, Diazotoluols und Diazoxylols durch deren Einwirkung auf die Salze des Benzidins, des Diamidoditolyls aus o- und p-Nitrotoluol oder des Diamidodixylyls aus technischem Nitroxylol.

Leipziger Anilin-Fabrik, Beyer und Kegel in Lindenau-Leipzig. D. R.-P. Nr. 32964 vom 19. April 1884 ab.

Titel: Verfahren zur Zerlegung der Armstrong'schen β-Naphtolmonosulfosäure in zwei isomere Naphtolmonosulfosäuren.

Inhalt: Die sogenannte Armstrong'sche β-Naphtolmonosulfosäure [1]) wird durch Salzwasser in einen löslichen und einen unlöslichen Theil geschieden. Jeder Theil verhält sich gegen Diazoverbindungen in folgender Weise:

Man erhält aus dem in Salzwasser unlöslichen Theile durch Kombiniren mit:

Diazobenzol	gelbes Orange
Ortho- und Paradiazotoluol . . .	Orange
Diazoxylol	rothes Orange
Diazokumol	gelbes Ponceau
β-Diazonaphtalin	sehr feueriges Ponceau
β-Diazonaphtalinsulfosäure . .	gelbes Ponceau
α-Diazonaphtalin	gelbes Bordeaux
α-Diazonaphtalinsulfosäure . . .	sehr blaues Ponceau
Diazoazobenzolsulfosäure	blaues Ponceau.

Aus dem in Salzwasser löslichen Theile mit:

Diazobenzol	Orange
Ortho- und Paradiazotoluol . . .	rothes Orange
Diazoxylol	sehr rothes Orange
Diazokumol	Ponceau
β-Diazonaphtalinsulfosäure . . .	rothes Orange
α-Diazonaphtalin	blaues Bordeaux
Diazoazobenzolsulfosäure	Ponceau
α-Diazonaphtalinsulfosäure . . .	blaues Ponceau.

Patent-Anspruch: Die Zerlegung der Armstrong'schen β-Naphtolsulfosäure in zwei verschiedene Naphtolsulfosäuren durch Behandeln ihrer basischen oder sauren Natron- oder Kalksalze mit Kochsalz.

Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld. D. R.-P. Nr. 33088 vom 20. Januar 1885 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung von Benzidinsulfon und von Sulfosäuren und Azofarbstoffen aus demselben.

---

[1]) Ber. (1882) 15, 201; vergl. Bd. I, S. 634.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Benzidinsulfon	Phenol
	Resorcin
	α-Naphtol, β-Naphtol } und deren Sulfosäuren
	α-Naphtylamin, β-Naphtylamin } und deren Sulfosäuren
	Anilin, Toluidin, Xylidin } und deren Sulfosäuren
	Salicylsäure

Patent-Ansprüche: 1. bis 3. beziehen sich auf die Darstellung von Benzidinsulfon und dessen Sulfosäuren (vergl. Bd. I, 511). 4. Das Verfahren der Darstellung neuer Farbstoffe durch Kombination des Benzidinsulfons in Form seiner Tetrazoverbindung mit den unter III 1. bis 4. (d. h. den oben genannten) Aminen, Phenolen und deren Sulfosäuren.

Leipziger Anilinfabrik, Beyer und Kegel in Lindenau-Leipzig. D. R.-P. Nr. 33916 vom 19. April 1884 ab.

Titel: Verfahren zur Trennung eines Gemisches von β-Naphtoldisulfosäuren.

Inhalt: Die durch Sulfuriren von β-Naphtol erhaltenen β-Naphtoldisulfosäuren (vergl. Bd. I, 643) werden durch Kochsalz in einen leicht löslichen und einen schwer löslichen Theil getrennt.

Man erhält aus dem in Salzwasser löslichen Theil der β-Naphtoldisulfosäure durch Paaren mit:

Diazobenzol	Orange
Orthodiazotoluol, Paradiazotoluol	rothes Orange
Diazoxylol	gelbes Ponceau
Diazokumol	Ponceau
α-Diazonaphtalin	gelbes Bordeaux
β-Diazonaphtalin	Ponceau
α-Diazonaphtalinsulfosäure	Kirschroth
β-Diazonaphtalinsulfosäure	Ponceau, gelbstichig
Diazoazobenzolsulfosäure	blaues Ponceau.

Aus dem in Salzwasser unlöslichen Theil der β-Naphtoldisulfosäuren erhält man mit:

Diazobenzol	rothes Orange
Orthodiazotoluol, Paradiazotoluol	gelbes Ponceau
Diazoxylol	Ponceau
Diazokumol	rothes Ponceau
α-Diazonaphtalin	blaues Bordeaux

β-Diazonaphtalin . . . . blaues Ponceau
α-Diazonaphtalinsulfosäure . . . . Kirschroth
β-Diazonaphtalinsulfosäure . . . . blaues Ponceau
Diazoazobenzolsulfosäure . . . . . sehr blaues Ponceau.

Patent-Anspruch: Trennung der Naphtoldisulfosäuren, welche durch Eintragen von β-Naphtol in über den Schmelzpunkt des β-Naphtols erhitzte Schwefelsäure und mehrstündiges Erhitzen auf 125 bis 150° erhalten werden, in zwei verschiedene Komponenten, indem die sauren oder neutralen Natrium- oder Calciumsalze mit koncentrirter Kochsalzlösung behandelt werden.

Dahl und Co. in Barmen. D. R.-P. Nr. 34299 vom 25. Juni 1885 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Einwirkung der Diazoverbindung des Thioparatoluidins auf Naphtol und Naphtylaminsulfosäuren.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Thioparatoluidin	den Sulfosäuren von α-Naphtol β-Naphtol α-Naphtylamin β-Naphtylamin

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Einwirkung der Diazoverbindung des Thioparatoluidins auf die Sulfosäuren der Naphtole und Naphtylamine.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld. D. R.-P. Nr. 35341 vom 1. August 1885 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung violetter und blauer Azofarbstoffe durch Einwirkung von Tetrazoditolyl oder deren Salze auf die Naphtole und deren Sulfosäuren.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Tolidin	Naphtolen oder deren Mono- und Disulfosäuren

Patent-Anspruch: Verfahren zur Herstellung violetter und blauer Azofarbstoffe durch Einwirkung von Tetrazoditolyl (erhalten aus Ortho- oder Paranitrotoluol oder einem Gemisch beider, dem technischen Nitrotoluol) oder einem seiner Salze auf Naphtole und deren Mono- und Disulfosäuren.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. D. R.-P. Nr. 35615 vom 17. März 1885 ab (Zusatzpatent zu Nr. 28753 vom 27. Februar 1884).

Titel: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Kombination von Tetrazoditolyl mit α- und β-Naphtylamin oder deren Mono- und Disulfosäuren.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Tolidin	α-Naphtylamin β-Naphtylamin sodann die erhaltenen Farbstoffe sulfurirt oder mit den Sulfosäuren des α-Naphtylamins oder β-Naphtylamins

Patent-Ansprüche: 1. In dem durch Patent Nr. 28753 geschützten Verfahren der Ersatz der Tetrazodiphenylsalze durch Tetrazoditolylsalze, indem letztere, welche aus dem durch alkalische Reduktion von Ortho- oder Paranitrotoluol oder von technischem Nitrotoluol erhaltenem Tolidin dargestellt werden, mit α- und β-Naphtylamin oder deren Salzen oder den Mono- und Disulfosäuren des α- und β-Naphtylamins kombinirt werden.

2. Ueberführung der spritlöslichen, durch Kombination von Tetrazoditolyl mit α- und β-Naphtylamin gebildeten Farbstoffe in wasserlösliche durch deren Sulfurirung.

Dahl u. Co. in Barmen. D. R.-P. Nr. 35788 vom 18. Oktober 1885 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung geschwefelter Naphtole und von Azofarbstoffen durch Einwirkung derselben auf Diazoverbindungen.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Anilinsulfosäure Toluidinsulfosäure Xylidinsulfosäure α-Naphtylaminsulfosäure β-Naphtylaminsulfosäure Amidoazobenzolsulfosäure Amidoazotoluolsulfosäure Amidoazoxylolsulfosäure oder einer Sulfosäure eines gemischten Amidoazoderivates des Benzols, Toluols oder Xylols	α-Naphtolsulfid oder β-Naphtolsulfid (Schmelzp. 214°) (entstanden durch Erhitzen der Naphtole mit Schwefel)

Die wichtigsten Farbstoffe sind aus β-Naphtolsulfid mit p-Diazobenzolsulfosäure (rothes Orange), α-Diazonaphtalinsulfosäure (blauroth) und β-Diazonaphtalinsulfosäure erhalten worden.

Patent-Anspruch 2: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Einwirkung von einem Molekül der Diazoverbindungen, welche aus den Sulfosäuren des Anilins, Toluidins, Xylidins, des α- oder β-Naphtylamins, des Amidoazobenzols, Amidoazotoluols und Amidoazoxylols, sowie der gemischten Amidoazoderivate des Benzols, Toluols und Xylols erhalten werden, auf ein Molekül der von uns Naphtolsulfide genannten, durch Patentanspruch 1.[1]) charakterisirten geschwefelten Derivate des α- und β-Naphtols.

Dahl u. Co. in Barmen. D. R.-P. Nr. 35790 vom 28. April 1886 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung eines neuen Thioparatoluidins sowie von Azofarbstoffen mittelst desselben.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Thioparatoluidin[2]) (Schmelzp. 175°)	einer Sulfosäure des Naphtols oder Naphtylamins

Im Gegensatz zu dem bei 103° schmelzenden Thioparatoluidin liefert das bei 175° schmelzende Isomere mit salpetriger Säure keine Tetrazoverbindung, sondern eine Diazoverbindung. Demgemäss sind die entstehenden Farbstoffe einfache Azoverbindungen. Dieselben unterscheiden sich wesentlich von denen, welche aus dem bei 103° schmelzenden Thioparatoluidin erhalten werden. Während das letztere mit β-Naphtol-Δ-Disulfosäure ein Ponceau liefert, färbt der entsprechende Farbstoff aus dem bei 175° schmelzenden Thioparatoluidin blaubordeauxroth. Die aus letzterer Base und den Monosulfosäuren der Naphtole und Naphtylamine entstehenden Farbstoffe sind in Wasser schwer löslich, diejenigen aus der Disulfosäure leicht löslich. Die Farbstoffe haben die Eigenschaft, beim Ausfärben langsam an die Wolle zu gehen. Die mit α-Naphtolsulfosäuren erhaltenen Farbstoffe sind braun bis braunviolett, die mit β-Naphtolsulfosäuren scharlach bis blauroth gefärbt. Durch Einwirkung auf die Naphtylaminsulfosäuren werden schwer lösliche braune oder orange Azoderivate erhalten.

Patent-Anspruch 2[3]): Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Einwirkung von einem Molekül der Diazoverbindung des neuen Thioparatoluidins auf ein Molekül Naphtol- oder Naphtylaminsulfosäure.

---

[1]) Der Patentanspruch 1. des im ersten Bande noch nicht enthaltenen Patentes Nr. 35 788 lautet: Verfahren zur Darstellung geschwefelter Naphtole, sogenannter Naphtolsulfide, durch Einwirkung von einem Molekül α- oder β-Naphtol mit oder ohne Zusatz von Bleioxyd oder einem anderen Schwefelwasserstoff bindenden Mittel unter Einhaltung einer Temperatur von 160 bis 180° bis zum Aufhören der Wasserdampf-, beziehungsweise Schwefelwasserstoffentwickelung. — [2]) Bd. I, S. 602. — [3]) Vergl. Patentanspruch 1., Bd. I, S. 602.

Farbfabrik, vorm. Brönner in Frankfurt am Main. D.R.-P. Nr. 36757 vom 27. August 1885 ab, Zusatz zu Patent Nr. 22547 vom 5. Juli 1882.

Titel: Verfahren zur Herstellung eines orseillerothen Azofarbstoffs.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
p-Nitranilin	β-Naphtylaminsulfosäure des Patentes Nr. 22547

Patent-Anspruch: Verfahren zur Herstellung eines orseillerothen Azofarbstoffs durch Kombination der nach dem Hauptpatent Anspruch 1. erhaltenen schwer löslichen β-Naphtylaminmonosulfosäure mit p-Diazonitrobenzol.

A. Leonhardt und Co. in Mühlheim in Hessen. D. R.-P. Nr. 37021 vom 5. August 1885 ab. Erloschen.

Titel: Verfahren zur Darstellung gelber basischer Azofarbstoffe aus diazotirtem Metanitranilin etc. und Metaphenylendiamin.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
m-Nitranilin	m-Phenylendiamin
m-Nitro-o-toluidin	m-Toluylendiamin
m-Nitro-p-toluidin	
m-Nitro-m-amido-benzoësäure	

Diazonitroverbindungen des Benzols und dessen Homologen liefern mit m-Phenylendiamin resp. m-Toluylendiamin Farbstoffe, welche als Azophosphine bezeichnet werden, und welche Seide, Wolle und Baumwolle gelb beziehungsweise braun färben. Besonders die oben genannten zeichnen sich durch eine gelbe, phosphinähnliche Nüance aus. Die Farbstoffe aus m-Toluylendiamin sind röther als die aus m-Phenylendiamin. Um Sulfosäuren der Farbstoffe herzustellen, geht man am besten von Sulfosäuren des Nitranilins aus.

Patent-Anspruch: Die Darstellung gelber Farbstoffe durch Einwirkung von diazotirtem m-Nitranilin, m-Nitro-o-toluidin, m-Nitro-p-toluidin oder m-Nitroamidobenzoësäure auf die Salze des m-Phenylendiamins oder m-Toluylendiamins.

Leipziger Anilinfabrik, Beyer und Kegel in Lindenau-Leipzig. D. R.-P. Nr. 38310 vom 23. September 1885 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe durch Kombination von Diazosafraninen mit Naphtolsulfosäuren.

Inhalt:

Diazoverbindungen aus:	Werden kombinirt mit:
Safraninen (vergl. Patentanspruch)	α-Naphtolmonosulfosäure β-Naphtolmonosulfosäure β-Naphtoldisulfosäure β-Naphtoltrisulfosäure

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen durch Vereinigung von α- oder β-Naphtolmonosulfosäuren oder α- oder β-Naphtoldisulfosäuren von R- und G-Salz mit den Diazoverbindungen folgender Safranine:

a) Safranine, welche durch Oxydation eines Gemenges von 1 Molekül p-Phenylendiamin mit 2 Molekülen primärer Monamine entstehen, als sogenanntes Phenosafranin (aus p-Phenylendiamin und Anilin), ferner das Safranin aus p-Phenylendiamin, 1 Molekül Anilin und 1 Molekül o-Toluidin (an Stelle des o-Toluidins kann m-Toluidin, p-Toluidin oder eines der sechs bekannten Xylidine oder Kumidine treten, an Stelle von Anilin: o-Toluidin, p-Toluidin, m-Toluidin, eines der Xylidine oder Kumidine).

b) Safranine, welche gebildet werden, wenn man das unter a) genannte p-Phenylendiamin durch p-Diamidotoluol oder p-Diamidoxylol ersetzt.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. D. R.-P. Nr. 38425 vom 31. März 1886.

Titel: Verfahren zur Darstellung eines blauschwarzen Azofarbstoffs.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Amidoazobenzoldisulfosäure	p-Tolyl-β-naphtylamin

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung eines blauschwarzen Farbstoffs durch Kombination der Disulfosäure des Diazoazobenzols mit p-Tolyl-β-naphtylamin.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld. D. R.-P. Nr. 38664 vom 17. Februar 1886 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung von Benzidinmonosulfosäure und von Azofarbstoffen aus den Tetrazoverbindungen derselben.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Benzidinmonosulfosäure (erhalten durch Sulfuriren von 1 Thl. schwefelsaurem Benzidin mit 2 Thln. monohydratischer Schwefelsäure bei 170°)	Anilin Toluidin Xylidin Kumidin α-Naphtylamin β-Naphtylamin Phenol Resorcin α-Naphtol β-Naphtol Phenolkarbonsäure Resorcylsäure α-Oxynaphtoësäure β-Oxynaphtoësäure u. den Mono- und Disulfosäuren, sowie den alkylirten Substitutionsprodukten dieser Körper

Patent-Anspruch: 1. Bezieht sich auf die Darstellung der Benzidinmonosulfosäure.

2. Verfahren zur Darstellung neuer Azofarbstoffe durch Einwirkung von 1 Mol. der Tetrazoverbindung der in der Beschreibung charakterisirten Benzidinmonosulfosäure auf 2 Moleküle Anilin, Toluidin, Xylidin, Kumidin, α- oder β-Naphtylamin, Phenol, Resorcin, α- oder β-Naphtol, Phenolkarbonsäure, Resorcylsäure, α- oder β-Oxynaphtoësäure und den Mono- und Disulfosäuren, sowie den alkylirten Substitutionsprodukten dieser Körper.

3. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von einem Molekül der Tetrazodiphenylmonosulfosäure auf ein Molekül der in Anspruch 1. aufgeführten Phenole oder Phenolsulfosäuren, Amide oder Amidsulfosäuren und darauf auf ein Molekül einer anderen der unter 2. aufgeführten Verbindungen.

A. Leonhardt und Co. in Mühlheim in Hessen. D. R.-P. Nr. 38735 vom 29. Januar 1886 ab.

Titel: Verfahren zur Ueberführung der Paranitrotoluolsulfosäure in eine kondensirte Amidosäure und zur Darstellung von Azofarbstoffen aus derselben.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:	Farbe
Diamidostilbendisulfosäure [vergl. Ber. (1886) 19, 3234]	Resorcin	roth bis braunroth
	Resorcylsäure	"
	Orcin	"
	Methylanilin	"
	Dimethylanilin	"
	Diphenylamin	"
	Phenylendiamin	"
	β-Naphtylamin und dessen Sulfosäuren	"
	α-Naphtylaminsulfos.	"
	Phenol und dessen Homologen	gelb bis orange
	Phenolsulfosäure	"
	Phenolkarbonsäure	"
	Anilin	"
	Toluidin etc.	"
	α-Naphtylamin	violett bis blau
	Benzylnaphtylamin	"
	Dimethylnaphtylamin	"
	Diäthylnaphtylamin	"
	α-Naphtol	
	β-Naphtol und deren Sulfosäuren	"
	Oxynaphtoësäuren	"
	Amidonaphtoësäuren	"

Patent-Anspruch: 1. Die Ueberführung der Paranitrotoluolsulfosäure in eine neue Amidosulfosäure durch Behandeln mit Natron- oder Kalilauge und Reduktion des gebildeten Kondensationsprodukts in saurer oder alkalischer Lösung.

2. Die Darstellung von Farbstoffen durch Diazotirung der neuen Amidosulfosäure und Kombination des Diazokörpers mit:

a) Alpha- und Betanaphtylamin und deren Sulfosäure.

b) Anilin- und Toluidin-, Methyl- und Dimethylanilin, Diphenylamin, Phenylendiamin, Phenol, Phenolsulfosäure, Oxybenzoësäuren, Resorcin, Alpha- und Betanaphtol und deren Sulfosäuren, Oxynaphtoësäuren.

Dahl u. Co. in Barmen. D. R.-P. Nr. 38 795 vom 18. Juni 1886 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung von Thiobenzidin und Thiotolidin, sowie von Azofarbstoffen mittelst derselben.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Thiobenzidin Thiotolidin (vergl. Patentanspruch 1.)	α-Naphtylaminsulfosäure β-Naphtylaminsulfosäure II u. III.

Patent-Anspruch: 1. Verfahren zur Darstellung von Thiobenzidin und Thioorthotolidin durch Erhitzen von einem Molekül Benzidin oder Orthotolidin mit einem Molekül Schwefel auf 180 bis 200° bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwickelung.

2. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Einwirkung der Diazoverbindungen des Thiobenzidins oder Thioorthotolidins auf die α-Naphtylaminsulfosäure, sowie β-Naphtylaminmonosulfosäure II und III (P. R. Nr. 29084).

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld. D. R.-P. Nr. 38802 vom 19. November 1885 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung neuer gelber, rother und blauer Azofarbstoffe aus den Tetrazoverbindungen von Diamidodiphenoläthern und Phenolen oder Aminen.

Inhalt:

Tetrazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
den Aethern der Diamidodiphenole und Diamidodikresole	Phenolen Resorcin Resorcylsäure Mono- und Disulfosäuren des α- oder β-Naphtols (mit Ausschluss der β-Naphtoldisulfosäure R) Mono- und Disulfosäuren des α- oder β-Naphtylamins, den sulfurirten α- oder β-Oxynaphtoësäuren und den Substitutionsprodukten dieser Körper

Patent-Ansprüche 1. Verfahren zur Darstellung der in der Beschreibung gekennzeichneten, in Wasser unlöslichen Farbstoffe durch Einwirkung von Tetrazoverbindungen der Diamidodiphenoläther, wie Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl- und Amyläther, auf Alpha- oder Betanaphtol, Alpha- oder Betanaphtylamin, Alpha- oder Betaoxynaphtoësäure.

2. Ueberführung der unter 1. erwähnten wasserunlöslichen Farbstoffe in wasserlösliche durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure.

3. Verfahren zur Darstellung von in Wasser löslichen gelben, rothen und blauen Azofarbstoffen durch Einwirkung von Tetrazoverbindungen der Diamidodiphenyläther, wie Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl- und Amyläther, auf Phenole, Resorcin, Phenolkarbonsäuren, Resorcylsäuren, die Mono- und Disulfosäuren des Alpha- und Betanaphtols mit Ausschluss der Betanaphtoldisulfosäure R, die Mono- und Disulfosäuren der Alpha- und Betanaphtylamine, die sulfurirten Alpha- und Betaoxynaphtoësäuren und die Substitutionsprodukte dieser Körper.

Leopold Casella in Frankfurt am Main. D. R.-P. Nr. 39029 vom 3. Juli 1885 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung schwarzblauer Azofarbstoffe.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Amidoazonaphtalinsulfosäuren (dargestellt aus Diazonaphtalinsulfosäuren und α-Naphtylamin)	Naphtolsulfosäuren

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung schwarzblauer Azofarbstoffe durch Kombination der genannten Naphtolsulfosäuren mit Diazoderivaten derjenigen Körper, welche durch Einwirkung der genannten Diazonaphtalinsulfosäuren auf α-Naphtylamin entstehen.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. D. R.-P. Nr. 39096 vom 29. August 1885 ab. (Zweites Zusatzpatent zu P. R. Nr. 28753 vom 27. Februar 1884.)

Titel: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, indem man die aus 1 Mol. Tetrazodiphenylsalz oder Tetrazoditolylsalz mit 1 Mol. Naphtylaminsulfosäure etc. erhaltenen Zwischenprodukte mit Aminen etc. kombinirt.

Inhalt: Vergl. Titel und Patentanspruch.

Patent-Ansprüche: 1. Die Kombination von 1 Mol. eines Tetrazodiphenylsalzes oder Tetrazoditolylsalzes mit 1 Mol. Naphtylamin oder Naphtylaminmonosulfosäure zu einem Zwischenprodukt, welches noch eine freie Diazogruppe enthält und daher mit noch 1 Mol. eines Phenols oder Amins sich zu verbinden vermag.

2. Das Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Kombination des in 1. genannten Zwischenproduktes mit α-Naphtylaminmonosulfosäure, β-Naphtylaminmonosulfosäure, Metasulfanilsäure und α-Naphtolmonosulfosäure.

Dr. L. Roser. D. R.-P. Nr. 39381 vom 5. Septbr. 1886 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung von Dinitrodibenzyl.

Inhalt: Das durch Einwirkung einer alkalischen Zinnoxydullösung auf p-**Nitrobenzylchlorid** entstehende Dinitrodibenzyl wird durch Reduktion in **Diamidodibenzyl** umgewandelt. Letzteres wird diazotirt und mit Aminen und **Phenolen** (**Naphtolen**) oder deren Sulfosäuren oder mit Diazoderivaten von **Sulfosäuren** kombinirt.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von Dinitrodibenzyl durch **Einwirkung** einer alkalischen Zinnoxydullösung auf p-Nitrobenzylchlorid.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. D.R.-P. Nr. **39 756** vom 22. Mai 1886 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus den Paradiaminen des Stilbens und Fluorens.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Diamidostilben **Diamidofluoren**	mit den im Patentanspruch genannten Aminen oder Phenolen resp. deren Sulfosäuren oder Karbonsäuren

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, welche Baumwolle direkt im Seifenbade färben, darin bestehend, dass man **ein** Molekül der p-Tetrazoverbindungen des Stilbens und Fluorens mit zwei gleichen oder verschiedenen Molekülen eines Amins oder Phenols oder einer Sulfosäure oder Karbonsäure von Aminen oder Phenolen kombinirt.

Unter **Aminen** sind verstanden: Anilin, Toluidin, Xylidin, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, Dimethylanilin, Diäthylanilin.

Unter **Phenolen** sind verstanden: Karbolsäure, Kresol, Resorcin, α-Naphtol und β-Naphtol.

Unter **Amidosulfosäuren** sind verstanden: Sulfanilsäure, Toluidinsulfosäure, Xylidinsulfosäure, Naphtylaminsulfosäure.

Unter **Phenolsulfosäuren** sind verstanden: α-Naphtolsulfosäure, β-Naphtolsulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure, β-Naphtoltrisulfosäure.

Unter **Phenolkarbonsäuren** sind verstanden: Salicylsäure, Oxynaphtoësäuren, Oxynaphtoësäuresulfosäuren.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. D. R.-P. Nr. **39 954** vom 9. November 1886 ab.

Titel: **Verfahren zur Darstellung gelber, rother und violetter Azofarbstoffe aus der Tetrazoverbindung des Alphanaphtylendiamins.**

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Naphtylendiamin (erhalten durch Reduktion des bei 216° schmelzenden Dinitronaphtalins)	Naphthionsäure α-Naphtylaminsulfosäure (Cleve) α-Naphtolsulfosäure (von Neville und Winther oder Cleve) β-Naphtylaminsulfosäuren (α-, β- und γ-) β-Naphtolsulfosäuren (von Bayer und Schäffer) Salicylsäure

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von gelben, rothen und violetten Azofarbstoffen durch Kombination der Tetrazoverbindung des Alphanaphtylendiamins (entsprechend dem Alphadinitronaphtalin vom Schmelzpunkt 216°) mit je zwei Molekülen der Monosulfosäuren von Alpha- und Betanaphtylamin, Alpha- und Betanaphtol oder der Salicylsäure.

H. Wichelhaus. D. R.-P. Nr. 39958 vom 6. Juli 1886 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus den Diazoverbindungen von Diamidodiphenylketon, dessen Hydrol und dessen Sulfosäuren.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Diamidodiphenylketon[1] oder dessen Hydrol und Sulfosäuren	Resorcin (gelb) Naphthionsäure (roth) Phenole und Homologe Dimethylanilin andere Phenole und aromatische Basen Sulfosäuren dieser Körper

Patent-Anspruch: Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen aus dem in den Berichten der deutsch. chem. Ges. 1886, S. 110 beschriebenen Diamidodiphenylketon, dessen Hydrol und dessen Sulfosäuren, darin be-

[1]) Ber. (1886) 19, 110. Das Diamidodiphenylketon entsteht durch mehrtägiges Kochen von Fuchsin mit Salzsäure am Rückflusskühler. (Ausbeute 30 Proc.)

stehend, dass die genannten Substanzen in Form von Tetrazoverbindungen mit Phenol, mit Dimethylanilin oder Naphtylamin, mit Resorcin oder Xylidin, bezw. mit den Sulfosäuren dieser Körper vereinigt werden, wobei die anzuwendenden Mengen durch die Molekulargewichte der Komponenten bestimmt werden.

Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld. D. R.-P. Nr. 40247 vom 9. Februar 1886 ab. Zusatz zum Patent Nr. 38802.

Titel: Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung neuer gelber, rother und blauer Azofarbstoffe aus den Tetrazoverbindungen von Diamidodiphenoläthern und Phenolen oder Aminen.

Inhalt: Darstellung von gemischten Azofarbstoffen aus Diamidodiphenoläthern; vergl. Patentanspruch.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, welche ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade färben, durch Einwirkung des aus einem Molekül Tetrazodiphenoläther (wie Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl- oder Amyläther) mit einem Molekül Phenol, Kresol, Dioxyphenol, Alpha- oder Betanaphtol, Dioxynaphtalin, Anilin, Toluidin, Xylidin, Kumidin, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, m-Xylylendiamin, Alpha- oder Betanaphtylamin oder deren Sulfo- oder Karbonsäuren gebildeten Zwischenproduktes auf ein Molekül eines anderen der eben genannten Phenole, Amide oder deren Sulfo- oder Karbonsäuren.

The Schöllkopf Aniline and Chemical Company, Buffalo. D. R.-P. Nr. 40571 vom 23. December 1885 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung einer neuen Naphtoldisulfosäure und von Farbstoffen aus derselben.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Anilin Toluidin Xylidin Amidoazobenzol deren Homologen und Sulfosäuren α-Naphtylamin β-Naphtylamin und deren Sulfosäuren	Naphtoldisulfosäure, welche in folgender Weise entsteht: α-Naphtalinsulfosäure wird nitrirt, die dabei entstehenden zwei Nitronaphtalinsulfosäuren werden reducirt und die erhaltenen Amidonaphtalinsulfosäuren durch die Natronsalze getrennt. Durch Diazotiren der das schwer lösliche Natronsalz bildenden Amidosäure erhält man eine Diazoverbindung, welche sich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in eine Naphtolsulfosäure überführen lässt. Letztere wird durch Sulfuriren in eine Naphtoldisulfosäure verwandelt.

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung einer neuen Naphtoldisulfosäure und zur Darstellung von neuen Farbstoffen durch Einwirkung der Salze dieser neuen Säure auf Diazoverbindungen.

2. Betrifft das Brillantgelb; siehe S. 60.

A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim in Hessen. D. R.-P. Nr. 40575 vom 14. December 1886 ab. Zusatz zu D. R.-P. Nr. 38735.

Titel: Neuerung an dem durch Patent Nr. 38735 geschützten Verfahren zur Darstellung einer neuen Amidosulfosäure und der Azofarbstoffe aus derselben.

Inhalt: Die nach P. R. Nr. 38735 darstellbare Amidosulfosäure (Diamidostilbendisulfosäure) eignet sich auch zur Darstellung gemischter Azofarbstoffe, vergl. Patentanspruch 2.

Patent-Anspruch 1. bezieht sich auf die Darstellung der Diamidostilbendisulfosäure durch gleichzeitige Behandlung der p-Nitrotoluolsulfosäure mit Natronlauge und Zinkstaub.

2. Die Darstellung gemischter Azofarbstoffe aus der Tetrazoverbindung der Amidosulfosäure, indem man 1 Mol. derselben zunächst auf 1 Mol. der im Patentanspruch (2.) des Patentes Nr. 38735 genannten Amine oder Phenole einwirken lässt und nach einiger Zeit ein zweites Molekül eines der erwähnten Amine oder Phenole hinzufügt.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. D. R.-P. Nr. 40740 vom 2. December 1886 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, die Baumwolle direkt im Seifenbade rothviolett bis blau färben.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
p-Diamidoazobenzol	α-Naphtylaminsulfosäure α-Naphtolsulfosäure β-Naphtoldisulfosäure R

Die Farbstoffe haben die Eigenschaft, Baumwolle im Seifenbade direkt blau bis violett zu färben.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, die Baumwolle direkt im Seifenbade rothviolett bis blau färben, durch Kombination der Tetrazoverbindung von Nietzki's symmetrischem p-Diamidoazobenzol mit 2 Mol. α-Naphtylaminsulfosäure, α-Naphtolmonosulfosäure und β-Naphtoldisulfosäure R.

Dahl und Co. in Barmen. D. R.-P. Nr. 40748 vom 22. Febr. 1887 ab.

Titel: **Verfahren** zur Darstellung von violetten bis blauen Tetrazofarbstoffen aus diazotirtem Paradiamidodiphenylamin und Naphtolmono- und -disulfosäuren.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Di-p-amidodiphenylamin	Naphtolsulfosäuren. (Genannt sind β-Naphtolmonosulfosäure von Schäffer und Bayer, α-Naphtolmonosulfosäure von Nevile und Winther und von Cleve, β-Naphtoldisulfosäure R und β-Naphtoldisulfosäure G)

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von Tetrazofarbstoffen durch Kombination von Paratetrazodiphenylamin mit

1. 2 Molekülen einer α- oder β-Naphtolmeno- oder -disulfosäure;
2. je 1 Molekül zweier verschiedener α- oder β-Naphtolsulfosäuren.

Dr. B. Fischer und Dr. H. Michaelis. D. R.-P. Nr. 40890 vom 11. November 1886 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung von Oxyazofarbstoffen durch Kombination von Diazoamidoverbindungen mit Phenolen oder deren Sulfosäuren.

Inhalt: Vergl. Patentanspruch.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von Oxyazofarbstoffen, darin bestehend, dass Diazoamidoverbindungen mit Phenolen entweder gemischt und geschmolzen werden oder dadurch, dass die genannten Substanzen gemeinschaftlich in Holzgeist, Aethylalkohol, Aceton, Kohlenwasserstoffen oder dergleichen gelöst werden, das Lösungsmittel verjagt und die Masse darauf erwärmt wird. Unter Diazoamidoverbindungen sind verstanden: Diazoamidobenzol, Diazoamidotoluol (Ortho- und Para-), Diazoamidoxylol, Diazoamidoazobenzol, Diazoazobenzolanilid. Unter Phenolen sind verstanden: Phenol, Resorcin, Naphtol, Orcin. — Zum Zweck des Ausfärbens oder Bedruckens von Stoffen können die Farbstoffe aus ihren Komponenten direkt auf der Faser erzeugt werden, indem die Stoffe mit einem — am besten molekularen — Gemenge einer Diazoamidoverbindung und eines Phenols oder einer Lösung derselben, eventuell unter Zusatz eines Verdickungsmittels in Berührung gebracht, darauf gedämpft und getrocknet werden.

K. Oehler in Offenbach. D. R.-P. Nr. 40905 vom 28. Mai 1886 ab[1]).

Titel: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Einwirkung von Tetrazodiphenylchlorid und Tetrazoditolylchlorid auf aromatische Metadiamine und deren Sulfosäuren.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
1. Benzidin Tolidin	m-Phenylendiamin m-Toluylendiamin m-Xylylendiamin (die erhaltenen Produkte werden sulfurirt)
2. Benzidindisulfosäure (Ber. 14, 300) Tolidindisulfosäure (aus Tolidin und Schwefelsäure)	m-Phenylendiamin m-Toluylendiamin m-Xylylendiamin
3. Benzidin Tolidin	Sulfosäuren von m-Phenylendiamin m-Toluylendiamin m-Xylylendiamin

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl- und Tetrazoditolylsalzen auf m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin und m-Xylylendiamin, sowie Ueberführung der so gebildeten Farbstoffe in Sulfosäuren durch Sulfurirung.

2. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl- und Tetrazoditolyldisulfosäuren auf die unter 1. aufgeführten Metadiamine.

3. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl- und Tetrazoditolylsalzen auf die Sulfosäuren der unter 1. aufgeführten Metadiamine.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. D. R.-P. 40954 vom 28. Januar 1886 ab.

Titel: Verfahren zur Darstellung von gemischten Azofarbstoffen aus Tetrazodiphenylsalzen oder Tetrazoditolylsalzen.

Inhalt: Siehe Patentanspruch.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von gemischten Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man die aus 1 Molekül Tetrazodiphenyl-

[1]) Ausgelegt als P. A. O. Nr. 881.

salz oder 1 Molekül Tetrazoditolylsalz und 1 Molekül m-Amidobenzolsulfosäure, p-Amidobenzolsulfosäure, p-Toluidin-o-sulfosäure, o-Toluidin-p-sulfosäure, α-Naphtolsulfosäure, β-Naphtolmonosulfosäure oder β-Naphtoldisulfosäure entstehenden Zwischenprodukte mit 1 Mol. folgender Körper kombinirt: Naphtylaminsulfosäure, Phenol, Resorcin, Naphtol, Naphtolmonosulfosäure, Naphtoldisulfosäure, Salicylsäure, Oxynaphtoësäure.

Leopold Casella in Frankfurt a. M. D. R.-P. Nr. 40977 vom 14. April 1886 ab. Zusatz zu D. R.-P. Nr. 39029.

Titel: Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung schwarzblauer Azofarbstoffe.

Inhalt: Vergl. Patentanspruch.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, welche durch Einwirkung der Diazoderivate der Sulfanilsäure, der m-Amidobenzolsulfosäure, der o- und p-Toluidinsulfosäure, der Xylidinsulfosäure und der Benzidin- und Tolidindisulfosäuren auf α-Naphtylamin, Diazotiren der so erhaltenen Körper und weitere Kombination mit α- und β-Naphtol, sowie deren Mono- und Disulfosäuren erhalten werden.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. D. R.-P. Nr. 41095 vom 30. März 1887 ab.

Titel: Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gemischten Azofarbstoffen aus Benzidin bezw. Tolidin und β-Naphtylamindisulfosäure R. Zusatz zum Patent Nr. 28753.

Inhalt: Vergl. die Patent-Ansprüche.

Patent-Ansprüche: 1. Die Kombination von 1 Mol. eines Tetrazodiphenyl- oder Tetrazoditolylsalzes mit 1 Mol. Naphtylamindisulfosäure R zu einem Zwischenprodukt, welches noch eine freie Diazogruppe enthält und daher mit noch 1 Mol. eines Phenols oder eines Amins sich zu verbinden vermag.

2. Das Verfahren der Herstellung von Azofarbstoffen durch Kombination des in 1. genannten Zwischenproduktes mit α- und β-Naphtylamin, α- und β-Naphtylaminmonosulfosäure, Phenol und α- und β-Naphtol.

b) Ausgelegte Patentanmeldungen.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld. P. A. F. Nr. 2790; ausgelegt den 8. November 1886.

Titel: Verfahren zur Darstellung einer neuen β-Naphtylaminsulfosäure und von Azofarbstoffen aus derselben[1]).

---

[1]) Der erste Theil der Anmeldung ist unter Nr. 39925 (vom 15. April 1886 ab) ein selbstständiges Patent geworden. Ueber die Darstellung der Azofarbstoffe vergl. Monit. 1887, 31.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
β-Naphtylamin-δ-sulfosäure	α-Naphtol β-Naphtol und den Mono- und Disulfosäuren dieser Körper
Anilin Toluidin Xylidin Kumidin α-Naphtylamin β-Naphtylamin Amidoazobenzol Amidoazotoluol Amidoazoxylol Benzidin Tolidin Diamidodiphenoläther Diamidostilben	β-Naphtylamin-δ-sulfosäure

Badische Anilin- und Sodafabrik[1]) in Ludwigshafen a. Rh. P. A. B. Nr. 7434; ausgelegt den 21. März 1887.

Titel: Verfahren zur Darstellung von gelben, rothen und blauen Tetrazofarbstoffen, die sich von Paraphenylendiamin einerseits und der Salicylsäure, der Naphtylaminsulfosäure und den Naphtolsulfosäuren andererseits ableiten.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
p-Phenylendiamin	2 Mol. Salicylsäure (gelb) 1 Mol. Salicylsäure + 1 Molekül β-Naphtylaminmonosulfosäure von Brönner (roth) 1 Mol. Salicylsäure + 1 Molekül β-Naphtylaminmonosulfosäure von Dahl (roth) 2 Mol. α-Naphtol-α-monosulfosäure (röthlichblau) 1 Mol. α-Naphtol-α-monosulfosäure + 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure R (blau)

Dr. Ludwig Paul[2]) in Fürstenberg. P. A. P. Nr. 3052; ausgelegt den 14. April 1887.

[1]) Monit. 1887, 844. — [2]) Monit. 1887, 959.

Titel: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Tetrazodiphenyldikarbonsäure, sowie deren Methyl- und Aethyläther.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Diamidodiphensäure, sowie deren Methyläther oder Aethyläther	α-Naphtylamin β-Naphtylamin α-Naphtylaminsulfosäure β-Naphtylaminsulfosäure α-Naphtol β-Naphtol α-Naphtolsulfosäure β-Naphtolsulfosäure β-Naphtoldisulfosäure G β-Naphtoldisulfosäure R Diphenylamin

Die unlöslichen Farbstoffe werden in Sulfosäuren umgewandelt.

Dahl und Co.[1]) in Barmen. P. A. D. Nr. 2772; ausgelegt den 28. April 1887.

Titel: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus der α-Naphtylamindisulfosäure der Anmeldung D. 2748.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
α-Naphtylamindisulfosäure III der Anmeldung D. 2748 (Diese Säure wird durch Sulfuration der Naphthionsäure mit rauchender Säure und Behandeln der Kalksalze der dadurch entstandenen Säuren mit Alkohol erhalten. Säure III ist diejenige, deren Kalksalz in Alkohol von 85 Proc. unlöslich ist)	β-Naphtolmonosulfosäure von Schäffer β-Naphtoldisulfosäure R α-Naphtylamin β-Naphtylamin

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation[2]) in Berlin. P. A. A. Nr. 1636 (Zusatz zu Patent Nr. 28753); ausgelegt den 16. Mai 1887.

---

[1]) Monit. 1887, 966. — [2]) Monit. 1887, 1080.

Titel: Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung der in den Patenten Nr. 28753 und 35615 (Zusatz zu Nr. 28753) beschriebenen Farbstoffe.

Inhalt: Tetrazodiphenyl und Tetrazoditolyl vereinigen sich mit Amidoazobenzolsulfosäuren oder deren Homologen zu leicht zersetzbaren Verbindungen, welche in derselben Weise wie die genannten Tetrazoverbindungen selbst zur Herstellung von Farbstoffen dienen können.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Co.[1]) in Elberfeld. P. A. F. Nr. 3113; ausgelegt den 23. Mai 1887.

Titel: Verfahren zur Darstellung von Wolle bordeaux und blauschwarz färbenden Azofarbstoffen aus alkylirten Naphtylaminsulfosäuren.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Amidoazobenzolsulfosäure p-Nitranilin Sulfanilsäure-azo-α-naphtylamin	methylirten, äthylirten, propylirten, amylirten, benzylirten β-Naphtylaminsulfosäuren

Badische Anilin- u. Sodafabrik[2]) in Ludwigshafen a. Rh. P. A. B. Nr. 7613 (Zusatz zu B. Nr. 7434); ausgelegt den 26. Mai 1887.

Titel: Verfahren zur Darstellung von violetten Tetrazofarbstoffen, die sich vom Paraphenylendiamin ableiten.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
p-Phenylendiamin	1 Mol. α-Naphtolmonosulfosäure + 1 Mol. α-Naphtylamin 1 Mol. α-Naphtolmonosulfosäure + 1 Mol. α-Naphtol

K. Oehler in Offenbach. P. A. O. Nr. 904 (Zusatz zur Anmeldung O. Nr. 881); ausgelegt den 16. Juni 1887.

Titel: Neuerung an dem Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Einwirkung von Tetrazodiphenylchlorid und Tetrazoditolylchlorid auf aromatische Metadiamine.

---

1) Monit. 1887, 1083. — 2) Monit. 1887, 1085.

A. **Leonhardt** und Co. in Mühlheim. P. A. L. Nr. 4003 (2. Zusatz **zum Patent** Nr. 38735); ausgelegt den 30. Juni 1887.

Titel: **Verfahren** zur Ueberführung gewisser nach Patent Nr. 38735 **erhältlichen** Farbstoffe in gegen Alkalien beständige Farbstoffe.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. P. A. U. Nr. 417; ausgelegt den 30. Juni 1887.

Titel: Verfahren zur Darstellung von gelbbraunen und rothbraunen Azofarbstoffen aus der Dioxynaphtalinmonosulfosäure der Patentanmeldung A. Nr. 1501.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld. P. A. F. Nr. 3216. (2. Zusatz zum Patent Nr. 38802); ausgelegt den 11. Juli 1887.

Titel: Verfahren zur Herstellung eines blauen Farbstoffs aus Tetrazodiphenoläther.

Ed. Kegel in Leipzig. P. A. K. Nr. 5410; ausgelegt den 11. Juli 1887.

Titel: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Tetrazodibenzolazodiphenyl und dergleichen und Resorcin, Orcin und Naphthionsäure.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld. P. A. F. Nr. 3060; ausgelegt den 21. Juli 1887.

Titel: Verfahren zur Darstellung von blaurothen Azofarbstoffen aus Benzidin oder Tolidin.

K. Oehler in Offenbach. P. A. O. Nr. 905 (2. Zusatz zur Patentanmeldung O. 881); ausgelegt den 21. Juli 1887.

Titel: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Tetrazodiphenylchlorid oder -ditolylchlorid und Sulfosäuren von Metadiaminen.

Ewer und Pick. P. A. E. Nr. 1927; ausgelegt den 1. August 1887.

Titel: Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Aldehyden und den Sulfosäuren der aromatischen Amine und zur Kombination derselben mit Tetrazodiphenyl und -ditolyl.

The Schöllkopf Aniline and Chemical Company. P. A. Sch. *Nr. 3873 (Zusatz* zum Patent Nr. 40571); ausgelegt den 8. Aug. 1887.

Titel: **Neuerung** an dem durch Patent Nr. 40571 geschützten *Verfahren zur* Darstellung von Farbstoffen.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. P. A. F. Nr. 3264 (Zusatz zur Anmeldung F. Nr. 3060); ausgelegt den 11. August 1887.

Titel: Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von blaurothen Azofarbstoffen aus Diamidodiphenoläthern, Diamidostilben und dessen Disulfosäuren.

Dr. Ludwig Paul. P. A. P. Nr. 3209; ausgelegt den 11. August 1887.

Titel: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus tetrazotirtem Monoamidoazodiphenylen.

c) Zurückgezogene oder versagte Patente.

Folgende in Deutschland angemeldeten und ausgelegten Patente wurden wieder zurückgezogen oder versagt.

J. Roussin und A. F. Poirrier[1]) in Paris. P. A. Nr. 25 190; ausgelegt am 7. Februar 1879. Versagt.

Titel: Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Diazoderivate der Sulfosäuren der Toluidine und Xylidine auf Amine und Phenole.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
1. o-Toluidinsulfosäure	α-Naphtol
oder	β-Naphtol
p-Toluidinsulfosäure	Diphenylamin
(erhalten aus den Toluidinen und	Anilin
Schwefelsäure bei 180°)	Toluidin
oder	Xylidin
Xylidinsulfosäuren	Phenol
2. Toluidin	Phenylendiamin
Xylidin	Dinaphtylamin
und nachherige Sulfuration der	Naphtylphenylamin
Azoprodukte	Methylanilin (Dimethylanilin?)

Friedrich Bayer und Co. in Barmen. P. A. Nr. 7293/1879; ausgelegt den 24. Juni 1879. Versagt.

---

[1]) Dasselbe Patent wurde in England sub 4491 vom 6. November 1878 ab ertheilt.

Titel: Verfahren zur Darstellung von gelben, rothen, violetten etc. Farbstoffen aus den Aethern der Mono- und Disulfosäure der Naphtole und des Dioxynaphtalins.

Inhalt: Die Diazoverbindungen des Benzols, Toluols, Xylols, Naphtalins, Phenols, Kresols, der Aether derselben und der Benzoësäure werden kombinirt mit den Sulfurirungsprodukten von Naphtoläthern. (Naphtolsulfosäuren?)

Dr. E. ter Meer und Co. in Uerdingen a. Rhein. P. A. Nr. 10797/1880; ausgelegt am 19. August 1880. Versagt.

Titel: Verfahren zur Darstellung gelber, oranger, rother, brauner, violetter, blauer Farbstoffe aus Diazonaphtylamindisulfosäure.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Naphtylamindisulfosäure (erhalten durch Reduktion von α-Nitronaphtalindisulfosäure oder Sulfuration von Naphtylamin mit Sulfurylchlorid)	Phenol (gelborange) Resorcin (orangeroth) β-Naphtol (ponceauroth) α-Naphtol (dunkelroth) Diphenylamin (orangebraun) Naphtylamin (braunviolett) resp. deren Aethern und Sulfosäuren.

Otto Bredt und Co.[1]) in Unter-Barmen. P. A. B. Nr. 3175; ausgelegt am 19. Juni 1882. Versagt.

Titel: Verfahren zur Darstellung von Naphtoltrisazobenzolsulfosäure und davon abgeleiteten Farbstoffen.

Inhalt: Durch Einwirkung von 3 Mol. Diazobenzol oder Diazonaphtalin oder deren Sulfosäuren auf 1 Mol. Naphtol entstehen rothe Farbstoffe.

Dahl und Co.[2]) in Barmen. P. A. D. Nr. 1399; ausgelegt am 23. December 1882. Versagt.

Titel: Verfahren zur Darstellung violetter Farbstoffe aus Diazoazobenzolsulfosäure und β-Naphtylamin.

Inhalt: Bei der Einwirkung von Diazoazobenzolsulfosäure auf β-Naphtylamin in alkoholischer Lösung entsteht ein brauchbarer violetter Farbstoff.

Dr. Gaess in Barmen. P. A. G. Nr. 2393; ausgelegt am 21. Januar 1884. Versagt[3]).

---

[1]) Monit. 1882, 141. — [2]) Monit. 1883, 331. — [3]) Monit. 1884, 335.

Titel: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus der der Laurent'schen Nitronaphtalinsulfosäure entsprechenden α-Naphtolmonosulfosäure.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
1. Sulfanilsäure 2. Toluidinsulfosäure 3. Xylidinsulfosäure 4. Amidoazobenzolsulfosäure 5. Amidoazotoluolsulfosäure 6. Amidoazoxylolsulfosäure 7. Anilin 8. Toluidin 9. Xylidin 10. β-Naphtylamin 11. Amidoazobenzol 12. Amidoazotoluol 13. Amidoazoxylol 14. α-Naphtylamin 15. α-Naphtylaminsulfosäure 16. β-Naphtylaminsulfosäure	α-Naphtolsulfosäure (erhalten durch Umwandlung der Amidonaphtalinsulfosäure aus α-Nitronaphtalinsulfosäure in die Diazoverbindung und Kochen der letzteren mit Wasser)

1 bis 3 bilden leicht lösliche, ponceaurothe, 4 bis 6 leicht lösliche, blaurothe, 7 bis 10 schwer lösliche, ponceaurothe, 11 bis 14 schwer lösliche, blaurothe Azofarbstoffe. 15 ist ein blaurother, 16 ein ponceaurother Farbstoff.

Leipziger Anilinfabrik, Beyer und Kegel[1]) in Lindenau-Leipzig. P. A. L. Nr. 3377; ausgelegt den 17. Mai 1886. (Zusatz zu P. R. Nr. 38310.) Versagt.

Titel: Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Kombination von Diazosafraninen mit Aminen.

[1]) Monit. 1886, 984.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Safraninen	1 Mol. Monomethylanilin (braun)
	1 „ Xylidin (violett)
	1 „ α-Naphtylamin (röthlichblau)
	1 „ Kumidin (braunroth)
	1 „ Dimethylanilin (bordeaux)
	1 „ α-Naphtylaminsulfosäure (braunroth)
	1 „ β-Naphtylamin (blau)
	1 „ β-Naphtylaminsulfosäure (blau)
	1 „ α-Amido-β-naphtol (bordeaux)
	1 „ Diphenylamin (violett)
	1 „ Amidoazobenzol (bordeaux)
	1 „ Amidoazobenzolsulfosäure (roth)
	2 „ Monomethylanilin (braun)
	2 „ Xylidin (bordeaux)
	2 „ Kumidin (bordeaux)
	2 „ Dimethylanilin (violett)
	2 „ α-Naphtylamin (blau)
	2 „ α-Naphtylaminsulfosäure (blau)
	2 „ β-Naphtylamin (grünblau)
	2 „ β-Naphtylaminsulfosäure (blau)
	2 „ α-Amido-β-naphtol (bordeaux)
	2 „ Amidoazobenzolsulfosäure (kirschroth)

Leopold Casella[1]) in Frankfurt a. M. P. A. C. Nr. 1960; ausgelegt am 24. Juli 1886. Versagt.

Titel: Verfahren zur Darstellung neuer rother Farbstoffe aus β-Naphtylamin-β-monosulfosäure und Diazoverbindungen.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Amidoazobenzol und dessen Homologen	β-Naphtylaminsulfosäure (von Brönner)

[1]) Monit. 1886, 1233.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel[1]. P. A. G. Nr. 3813; ausgelegt den 4. Oktober 1886. Versagt.

Titel: Verfahren zur Darstellung brauner Azofarbstoffe durch Einwirkung von Metaphenylendiamin oder Metatoluylendiamin auf Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Amidoazoxylol und Amidoazoanisol.

Inhalt ergiebt sich aus dem Titel.

Dr. Oscar Gürcke und Dr. Ch. Rudolf[2]) in Höchst. P. A. G. Nr. 3636.

Titel: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus der nach dem Patent Nr. 38281 erhaltenen neuen Naphtoldisulfosäure.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Anilin, Toluidinen Xylidinen, Kumidin Aethylxylidin α-Naphtylamin β-Naphtylamin Amidoazobenzol und dessen Homologen Benzidin, Tolidin, Diamidodixylyl Sulfosäuren dieser Basen	Naphtoldisulfosäure (erhalten durch Schmelzen von Naphtalintrisulfosäure mit Aetznatron)

Ewer und Pick[3]) in Berlin. P. A. E. Nr. 1843. Zurückgezogen.

Titel: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Dibrom-, Dichlor-, Tetrabrom- und Tetrachlorbenzidin.

Inhalt: Die Tetrazoverbindungen aus Dichlorbenzidin, Tetrachlorbenzidin, Dibrombenzidin und Tetrabrombenzidin werden kombinirt zunächst mit je 1 Mol. Salicylsäure, Naphthionsäure und α- oder β-Sulfosäure des β-Naphtylamins. Aus den so entstandenen Zwischenprodukten werden darauf mit einem zweiten Molekül derselben Komponenten Farbstoffe hergestellt.

K. Oehler[4]) in Offenbach. P. A. O. Nr. 827; ausgelegt den 3. März 1887. Versagt.

---

[1]) Monit. 1887, 23. — [2]) Monit. 1887, 314. — [3]) Monit. 1887, 711. — [4]) Monit. 1887, 721.

Titel: Verfahren zur Darstellung scharlachrother Azofarbstoffe durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl und Tetrazoditolyl auf Resorcin.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Benzidin Tolidin	Resorcin

Englische Patente.

Anhangsweise mögen hier noch einige englische Patente, welche Azofarbstoffe betreffen, angeführt sein.

Iwan Levinstein in Manchester. Englisches Patent Nr. 623 vom 15. Februar 1879 [1]).

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Anilin oder dessen Homologen	α-Naphtolsulfosäure oder β-Naphtolsulfosäure

Dabei entsteht ein Gemenge von einem gelben und einem rothen Farbstoff, welches durch Digeriren mit ammoniakalischem Holzgeist oder Spiritus, in welchem das Scharlach unlöslich ist, zerlegt werden kann. Die Lösung des Orangefarbstoffs wird eingedampft.

R. Meldola in Hackney Wick. Englisches Patent Nr. 1864 vom 10. Mai 1879 [2]).

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Sulfosäuren von Aminen Anilin, Naphtylamin)	Sulfosäuren von Phenolen (Phenol, Resorcin, Naphtolen)

1) Ber. (1880) 13, 586. — 2) Ber. (1880) 13, 942.

Aus Diazobenzolsulfosäure und β-Naphtoldisulfosäure entsteht Orange, aus Diazoxylolsulfosäure und β-Naphtoldisulfosäure Scharlach.

J. P. Griess in Burton on Trent. Englisches Patent Nr. 4726 vom 20. November 1878.

Inhalt:

Diazoverbindung aus:	Wird kombinirt mit:
Amidoanisol Amidophenetol Amidophenolamyläther Amidophenolbenzyläther Amido-β-Naphtolmethyl- oder Aethyläther	Phenolen oder deren Sulfosäuren.

Fünfundzwanzigstes Kapitel.

Konstitution der Azofarbstoffe. — Bildung der Azofarbstoffe. — Nomenklatur der Azoverbindungen. — Verhalten der Azofarbstoffe. — Anwendung der Azofarbstoffe. — Tabellarische Uebersicht der bekanntesten Azofarbstoffe.

Konstitution der Azofarbstoffe.

In den bis jetzt bekannten Azofarbstoffen wird im Allgemeinen die Gruppe —N=N— als der diese Körperklasse charakterisirende Atomkomplex angenommen. Bereits solche Verbindungen, in welchen zwei nicht substituirte Kohlenwasserstoffradikale durch jene Gruppe verbunden sind, wie z. B. das Azobenzol: $C_6H_5.N{=}N.C_6H_5$, zeichnen sich durch starke Färbung aus. Sie unterscheiden sich dadurch von den schwach gefärbten Azoxyverbindungen, denen der Atomkomplex $-\overset{O}{N\text{—}N}-$, und von den farblosen Hydrazoverbindungen, denen der Atomkomplex — NH—NH— eigenthümlich ist.

Jedoch besitzen Substanzen von dem Typus des Azobenzols, welche man auch als „Azokohlenwasserstoffe“ bezeichnet hat, z. B. das homologe Azotoluol: $C_6H_4(CH_3)N{=}N.C_6H_4(CH_3)$, das Azonaphtalin: $C_{10}H_7.N{=}N.C_{10}H_7$ etc., keine Affinität zur Faser.

Sie sind überdies in Wasser nicht löslich und können daher auch aus diesem Grunde nicht zum Färben von Wolle und anderen Faserstoffen dienen. Durch Eintritt von einer oder mehreren Sulfogruppen in die Azokohlenwasserstoffe wird zwar bewirkt, dass letztere in Sulfosäuren, welche in Wasser löslich sind, übergehen, aber diese Sulfosäuren besitzen ebenfalls kein Färbevermögen [1]). Ebenso wenig

1) Vergl. Sonnengelb S. 64.

können die Karboxylderivate von Azokohlenwasserstoffen zum Färben benutzt werden. Eine Affinität zur Faser und zugleich eine stärkere Färbung tritt erst dann ein, wenn neben der Azogruppe gleichzeitig Amido- oder Hydroxylgruppen oder beide Arten von Gruppen vorhanden sind. Oefter sind die so zusammengesetzten Substanzen, resp. deren Salze, in Wasser löslich, wie z. B. das salzsaure Chrysoïdin: $C_6H_5.N{=}N.C_6H_3(NH_2)_2.HCl$, oder das aus Diazobenzolchlorid und Phenolnatrium entstehende Natronsalz des Oxyazobenzols. Meistens sind jedoch diese Azokörper, welche keine Sulfogruppe oder Karboxylgruppe enthalten, in Wasser nicht löslich, und man bedarf daher als Ausgangsmaterialien der Sulfosäuren von Aminen und Phenolen, um in Wasser lösliche, und so für die Färberei geeignete Substanzen zu erhalten. In der That besteht daher der grösste Theil der in den Handel kommenden Azofarbstoffe, welche in der Zeugfärberei Anwendung finden, aus den Natronsalzen der Sulfosäuren von Oxyazoverbindungen oder Amidoazoverbindungen. Nur für bestimmte Zwecke, z. B. für Spirituslacke, stellt man in Wasser unlösliche, aber in Spiritus lösliche Azofarbstoffe her.

Die meisten Azofarbstoffe enthalten die Azogruppen nur einmal. Man bezeichnet sie daher als Monoazofarbstoffe. In einigen kommt die Gruppe —N=N— jedoch zwei- oder gar dreimal vor. In diesen Fällen spricht man von Disazofarbstoffen [1]), resp. Trisazofarbstoffen. Diese Eintheilung ist unten bei der Specialbeschreibung der Azofarbstoffe zu Grunde gelegt worden.

Bildung der Azofarbstoffe.

Die wichtigste und in der Technik fast ausschliesslich zur Anwendung kommende Methode zur Darstellung von Azofarbstoffen besteht in der Einwirkung der Salze — und zwar meistens der Chloride — von Diazoverbindungen auf Amine (primäre, sekundäre oder tertiäre) oder Phenole.

Die Bildung der dabei entstehenden Amido- oder Oxyazoverbindungen verläuft nach folgenden Gleichungen:

$$R.N{=}N.Cl + R^I.NH_2 = R.N{=}N.R^I_{(-H)}.NH_2 + HCl$$
$$R.N{=}N.Cl + R^I.OH = R.N{=}N.R^I_{(-H)}.OH + HCl.$$

Nur in wenigen Fällen, nämlich bei der Darstellung von Amidoazobenzol und Amidoazotoluol, lässt man Diazoamidoverbindungen an Stelle der Salze von Diazoverbindungen reagiren.

---

[1]) Vergl. O. Wallach, Ber. (1882) **15**, 23, 2812; Griess, Ber. (1883) **16**, 2028, bezeichnet die Disazoverbindungen als Azotripel-, die Trisazoverbindungen als Azoquadrupelverbindungen.

Das Amidoazobenzol wird nach folgender Gleichung gebildet:

$$\underset{\text{(Diazoamidobenzol)}}{C_6H_5.N{=}N.NH.C_6H_5} + \underset{\text{(salzsaures Anilin)}}{C_6H_5.NH_2.HCl} = \underset{\text{(Anilin)}}{C_6H_5.NH_2}$$

$$+ \underset{\text{(salzsaures Amidoazobenzol)}}{C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.NH_2.HCl.}$$

Die dabei statthabende Umwandlung des Diazoamidobenzols in das isomere Amidoazobenzol [Kekulé[1])] wird am besten in Anilinlösung vorgenommen.

In ganz analoger Weise reagiren Diazoamidoverbindungen auf Phenole und liefern Oxyazoverbindungen [K. Heumann und L. Oeconomides[2]), B. Fischer und H. Wimmer[3])].

Einige Azokörper und zwar die sogenannten *Azyline* (Derivate des Diamidoazobenzols) entstehen nach E. Lippmann und F. Fleissner[4]) bei der Behandlung von tertiären aromatischen Aminen mit Stickoxyd:

$$2C_6H_5N(C_2H_5)_2 + 2NO = H_2O + O + C_6H_4\begin{cases}N(C_2H_5)_2\\ -N{=}N.C_6H_4N(C_2H_5)_2.\end{cases}$$

Ferner erhielt Rob. Henriques[5]) bei der Einwirkung von Nitrosaminen auf primäre aromatische Basen sekundäre Amidoazokörper:

$$C_{10}H_7N{<}^{C_2H_5}_{NO} + C_6H_5.NH_2 = H_2O + C_{10}H_7N{<}^{C_2H_5}_{N=N.C_6H_5}.$$

Da hier nur die erste Bildungsweise der Azofarbstoffe aus den Diazoverbindungen in Betracht kommt, so soll auch nur diese im Folgenden besprochen werden.

Die Herstellung der Diazoverbindungen ist Bd. 1, S. 460 beschrieben worden. Hier mögen noch zwei Methoden zur Bestimmung des Natriumnitrits nachgetragen sein, welche zur Ergänzung des Bd. 1, S. 451 Angeführten dienen sollen.

a) Die Titrirung des Natriumnitrits gelingt mit Kaliumpermanganat besser nach der von Feldhaus und Lunge[6]) empfohlenen Methode. Man benutzt dazu eine Halbnormal-Chamäleonlösung, welche durch Auflösen von 16 g käuflichem Kaliumpermanganat (theoretisch 15,8 g) in einem Liter Wasser erhalten wird und wovon 1 ccm 0,0289 g Eisen = 0,0315 g krystallisirter Oxalsäure entsprechen muss.

Die Oxydation des salpetrigsauren Natrons mit Kaliumpermanganat erfolgt nach folgender Gleichung:

$$2KMnO_4 + 5NaNO_2 + H_2O = 5NaNO_3 + 2MnO + 2KOH.$$

1 ccm der obigen Chamäleonlösung entspricht 0,01725 g $NaNO_2$. Zur Ausführung der Analyse löst man 10 g des zu untersuchenden Nitrits in einem Liter Wasser und lässt von dieser Lösung so viel in dünnem Strahle in eine

---

[1]) Zeitschr. (1866) N. F. 2, 689. — [2]) Ber. (1887) 20, 372, 904. — [3]) Ber. (1887) 20, 1577. — [4]) Ber. (1883) 16, 1415. — [5]) Ber. (1884) 17, 2668. — [6]) Fresenius, Anl. zur quant. Analyse; 6. Aufl. II, 569.

mit Schwefelsäure angesäuerte und auf 40° erwärmte Auflösung von 20 ccm Halbnormal-Chamäleonlösung in 130 ccm Wasser einfliessen, bis schliesslich ein Tropfen nach einigem Stehen Entfärbung herbeiführt.

b) Titrirung mit sulfanilsaurem Natron. Die folgende Methode übertrifft die vorige an Sicherheit der Resultate. Sie beruht darauf, dass Sulfanilsäure in Gegenwart von Salzsäure durch salpetrige Säure ganz glatt in die anhydridartige Diazobenzolsulfosäure: $C_6H_4<^{N=N}_{SO_3}>$, übergeführt wird. Ein Ueberschuss von salpetriger Säure giebt sich durch die Bläuung von Jodkaliumstärkepapier zu erkennen. Das zur Anwendung kommende sulfanilsaure Natron muss durch sorgfältiges, wiederholtes Umkrystallisiren des rohen Salzes gereinigt sein. Man stellt sich eine Lösung des Salzes dar, welche ca. 57 g wasserfreies Salz im Liter enthält. Bei der Analyse wendet man 250 ccm dieser Lösung an, verdünnt dieselbe mit Wasser, säuert stark mit Salzsäure an und lässt sodann so viel einer Lösung von ca. 20 g Natriumnitrit im Liter Wasser einfliessen, bis Jodkaliumstärkepapier eben schwach blau gefärbt wird. 231 g sulfanilsaures Natron entsprechen 69 g $NaNO_2$.

Die allgemeinen Grundsätze, welche bei der Darstellung von Azofarbstoffen aus Diazoverbindungen und Phenolen gelten, finden sich in der ersten deutschen Patentschrift, welche Azofarbstoffe behandelt, von J. Peter Griess [1], verzeichnet. Nach dieser Patentschrift werden Azofarbstoffe aus Diazophenolen und Phenolen erhalten. Es heisst daselbst: „In allen Fällen gelangen gleiche Moleküle des Diazophenols und des Phenolkörpers zur Verwendung. Da bekanntlich die Darstellung der Diazoverbindungen aus den entsprechenden Amidoverbindungen in theoretisch glatter Weise verläuft, so können auch gleiche Moleküle der letzteren und der Phenolkörper in Arbeit genommen werden. Zur Darstellung der Diazophenole bedient man sich in bekannter Weise der salpetrigen Säure oder der salpetrigsauren Salze, nebst einer zur Freimachung der darin enthaltenen salpetrigen Säure hinreichenden Menge von Schwefelsäure oder Salzsäure. Der Zusammenschluss der Diazophenole mit den erforderlichen Phenolen vollzieht sich in der Kälte und in einer Lösung, welche bis zum Schluss der Operation schwach alkalisch erhalten wird. Freie Mineralsäuren verhindern die Farbstoffbildung, wogegen freie Essigsäure nicht schädlich wirkt. Das Diazophenol wird der Phenollösung langsam und unter stetem Umrühren zugesetzt und schliesslich die Mischung zur Vollendung der Reaktion mindestens eine Stunde sich selbst überlassen. In manchen Fällen scheidet sich der Farbstoff am Schluss der Operation in Form einer schwer löslichen Alkaliverbindung aus und kann von der Mutterlauge durch Filtration getrennt und rein erhalten werden; in anderen Fällen bleibt derselbe in Lösung und wird durch Zusatz von

[1]) D. R.-P. Nr. 3224 vom 12. März 1878 ab.

Kochsalzlösung in Salzform oder durch Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure in freier Form abgeschieden."

Während man nun bei der Darstellung von Azofarbstoffen aus Diazoverbindungen und Phenolen die Lösung der letzteren stets alkalisch halten muss, ist es bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Amine in den meisten Fällen nothwendig, in neutraler oder in saurer Lösung zu arbeiten. Bei der Anwendung von Amidosulfosäuren, z. B. von Naphtylaminsulfosäure, lässt man die Diazoverbindungen auf die alkalisch oder essigsauer gehaltenen Lösungen jener Verbindungen reagiren. In letzterem Falle fügt man einfach zu der Lösung des amidosulfosauren Salzes eine Lösung von essigsaurem Natron.

Wie oben bemerkt, vollziehen sich die Reaktionen gewöhnlich glatt, so dass man das in die Diazoverbindung zu verwandelnde Amin und das mit der Diazoverbindung zu kombinirende Amin oder Phenol in den durch die Molekulargewichte ausgedrückten Verhältnissen zusammenbringen muss, um zum Schluss die theoretische Ausbeute an Farbstoff zu erhalten.

Die Molekulargewichte der am meisten bei der Darstellung von Azofarbstoffen gebrauchten Reagentien sind im Folgenden zusammengestellt.

Natriumnitrit, $NaNO_2$	69
Salzsäure von 19,5° B. (31,2 Proc. HCl)	117
„ „ 20° B. (32 Proc. HCl)	114
„ „ 20,5° B. (33 Proc. HCl)	110
„ „ 21° B. (33,9 Proc. HCl)	107
„ „ 21,5° B. (34,7 Proc. HCl)	105
Natriumacetat, $C_2H_3O_2Na + 3H_2O$	136
Anilin, $C_6H_5.NH_2$	93
Salzsaures Anilin, $C_6H_5.NH_2.HCl$	129,5
Nitranilin, $C_6H_4(NO_2)NH_2$	138
Phenylendiamin, $C_6H_4(NH_2)_2$	108
Toluidin, $C_6H_4(CH_3)NH_2$	107
Salzsaures Toluidin, $C_6H_4(CH_3)NH_2.HCl$	143,5
Nitrotoluidin, $C_6H_3(NO_2)(CH_3)NH_2$	152
Toluylendiamin, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$	122
Xylidin, $C_6H_3(CH_3)_2.NH_2$	121
Salzsaures Xylidin, $C_6H_3(CH_3)_2NH_2.HCl$	157,5
Nitroxylidin, $C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2NH_2$	166
Kumidin, $C_6H_2(CH_3)_3NH_2$	135
Salzsaures Kumidin, $C_6H_2(CH_3)_3NH_2.HCl$	171,5
Naphtylamin, $C_{10}H_7.NH_2$	143
Salzsaures Naphtylamin, $C_{10}H_7.NH_2.HCl$	179,5

Benzidin, $C_{12}H_8(NH_2)_2$	184
Salzsaures Benzidin, $C_{12}H_8(NH_2)_2.2HCl$	257
Tolidin, $C_{12}H_6(CH_3)_2(NH_2)_2$	212
Salzsaures Tolidin, $C_{12}H_6(CH_3)_2(NH_2)_2.2HCl$	285
Dianisidin, $C_{12}H_6(OCH_3)_2(NH_2)_2$	244
Salzsaures Dianisidin, $C_{12}H_6(OCH_3)_2(NH_2)_2.2HCl$	317
Diamidostilben, $C_{14}H_{10}(NH_2)_2$	210
Salzsaures Diamidostilben, $C_{14}H_{10}(NH_2)_2.2HCl$	283

Amidoazobenzol, $C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2$	197
Amidoazotoluol, $C_6H_4(CH_3).N_2.C_6H_3(CH_3)NH_2$	225
Amidoazoxylol, $C_6H_3(CH_3)_2.N_2.C_6H_2(CH_3)_2NH_2$	253

Sulfanilsäure, $C_6H_4(NH_2)SO_3H$	173
Natronsalz, wasserfrei	195
Natronsalz + $2H_2O$	231
Toluidinsulfosäure, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)SO_3H$	187
Xylidinsulfosäure, $C_6H_2(CH_3)_2(NH_2)SO_3H$	201
Kumidinsulfosäure, $C_6H(CH_3)_3NH_2SO_3H$	215
Naphtylaminsulfosäure, $C_{10}H_6(NH_2)SO_3H$	223
Natronsalz, wasserfrei	245
Natronsalz + $4H_2O$ (Naphthionsalz)	317
Benzidindisulfosäure, $C_{12}H_6(NH_2)_2(SO_3H)_2$	344
Tolidindisulfosäure, $C_{12}H_4(CH_3)_2(NH_2)_2(SO_3H)_2$	372
Amidoazobenzolmonosulfosäure	277
Amidoazobenzoldisulfosäure	357
Amidoazotoluolmonosulfosäure	305
Amidoazotoluoldisulfosäure	385

Amidobenzoësäure, $C_6H_4(NH_2)CO_2H$	137
Amidotoluylsäure	151
Amidonaphtoësäure	187

Monomethylanilin, $C_6H_5.NH.CH_3$	107
Monoäthylanilin, $C_6H_5.NH.C_2H_5$	121
Benzylanilin, $C_6H_5.NH.CH_2.C_6H_5$	183
Diphenylamin, $C_6H_5.NH.C_6H_5$	169
Dimethylanilin, $C_6H_5.N(CH_3)_2$	121
Diäthylanilin, $C_6H_5.N(C_2H_5)_2$	149

Dibenzylanilin, $C_6H_5N(CH_2.C_6H_5)_2$	273
Methylbenzylanilin, $C_6H_5N(CH_3)(CH_2C_6H_5)$	197
Aethylbenzylanilin, $C_6H_5N(C_2H_5)(CH_2.C_6H_5)$	211
Methyldiphenylamin, $C_6H_5N(CH_3)(C_6H_5)$	183
Phenylnaphtylamin, $C_6H_5.NH.C_{10}H_7$	219
Tolylnaphtylamin, $C_6H_4(CH_3)NH.C_{10}H_7$	233

Phenol, $C_6H_5.OH$	94
Kresol, $C_6H_4(CH_3)OH$	108
Resorcin, $C_6H_4(OH)_2$	110
Orcin, $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$	124
Naphtol, $C_{10}H_7.OH$	144

Naphtolmonosulfosäure, $C_{10}H_7(OH)SO_3H$	224
Natronsalz	246
Naphtoldisulfosäure, $C_{10}H_6(OH)(SO_3H)_2$	304
Natronsalz	348
Kalisalz	380
Salicylsäure, $C_6H_4(OH)COOH$	138

Ausnahmen.

Nicht in allen Fällen verläuft die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Phenole oder Amine quantitativ oder führt überhaupt zu der Bildung von Azoverbindungen.

Vermischt man nach Griess[1]) die wässerigen Lösungen gleicher Moleküle p-Diazobenzolsulfosäure und salzsauren Anilins und überlässt diese Mischung 24 Stunden sich selbst, so bilden sich neben Amidoazobenzolsulfosäure: $C_6H_4\begin{cases}SO_3H\\N{=}N.C_6H_4.NH_2\end{cases}$, welche sich als gelblichweisser Niederschlag abscheidet, salzsaures Diazobenzol und Sulfanilsäure.

Wendet man 2 Mol. Anilin an, und lässt dieselben auf 1 Mol. p-Diazobenzolsulfosäure reagiren, so entstehen neben Amidoazobenzolsulfosäure Diazoamidobenzol, resp. Amidoazobenzol und Sulfanilsäure. Von der Amidoazobenzolsulfosäure[2]) werden im günstigsten Falle kaum 20 Proc. der angewendeten p-Diazobenzolsulfosäure gewonnen.

---

[1]) Ber. (1882) 15, 2184. — [2]) Ber. (1882) 15, 2189.

o-Toluidin und m-Toluidin[1]) verhalten sich dem Anilin ganz analog, insofern ihre salzsauren Salze mit p-Diazobenzolsulfosäure in Amidotoluol-azo-benzolsulfosäure: $C_6H_4\begin{cases}SO_3H\\N{=}N.C_6H_3\begin{cases}NH_2\\CH_3\end{cases}\end{cases}$, salzsaures Diazotoluol und Sulfanilsäure verwandelt werden:

$$\text{I. } C_6H_4\begin{cases}N{=}N\\SO_3\end{cases}\!\!> + C_6H_4\begin{cases}NH_2.HCl\\CH_3\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}SO_3H\\N{=}N.C_6H_3\begin{cases}NH_2\\CH_3\end{cases}\end{cases} + HCl$$

$$\text{II. } C_6H_4\begin{cases}N{=}N\\SO_3\end{cases}\!\!> + C_6H_4\begin{cases}NH_2.HCl\\CH_3\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}N{=}N.Cl\\CH_3\end{cases} + C_6H_4\begin{cases}NH_2\\SO_3H\end{cases}.$$

Bei dem salzsauren o-Toluidin verläuft nun die Reaktion wesentlich im Sinne der Gleichung I., bei dem m-Toluidin im Sinne der Gleichung II.

Wendet man salzsaures p-Toluidin an, so erhält man nur salzsaures p-Diazotoluol und Sulfanilsäure.

Zum Unterschiede davon erhält man mit p-Diazobenzolsulfosäure und den beiden Naphtylaminen unter allen Umständen glatt Sulfanilsäure-azo-naphtylamine.

In gleicher Weise bemerkenswerth ist das Verhalten der p-Diazobenzolsulfosäure zu den drei Phenylendiaminen. Während das m-Phenylendiamin sich mit der genannten Diazoverbindung glatt zu der Sulfosäure des Chrysoïdins: $C_6H_4\begin{cases}SO_3H\\N{=}N.C_6H_3(NH_2)_2\end{cases}$, kombinirt, liefert das o-Phenylendiamin, analog dem Anilin, Sulfanilsäure und Azimidobenzol: $C_6H_4\begin{cases}N\\|\\N\end{cases}\!\!>N$. Aus dem p-Phenylendiamin entsteht eine braune, gummiartige, nicht näher untersuchte Masse.

Was die **Stellung** anbetrifft, in welcher die neu eintretende Azogruppe in den Benzolrest in Bezug auf die vorhandene Amidogruppe oder Hydroxylgruppe eintritt, so scheinen folgende allgemeine Regeln zu gelten.

1. Sobald dasjenige Kohlenstoffatom, welches mit der Amidogruppe oder Hydroxylgruppe vereinigt ist, in der Parastellung ein nur mit Wasserstoff verbundenes Kohlenstoffatom hat, so tritt der Azorest an das letztere. Das Wasserstoffatom wird dabei eliminirt:

$$C_6H_5.N{=}N.Cl + C_6H_5.OH = HCl + C_6H_4\begin{cases}[1]\,OH\\[4]\,N{=}N.C_6H_5\end{cases}.$$

$$C_6H_5.N{=}N.Cl + C_6H_5.NH_2 = HCl + C_6H_4\begin{cases}[1]\,NH_2\\[4]\,N{=}N.C_6H_5\end{cases}.$$

$$C_6H_4\begin{cases}N{=}N\\SO_3\end{cases}\!\!> + C_6H_5.OH = C_6H_4\begin{cases}[1]\,OH\\[4]\,N{=}N.C_6H_4.SO_3H\end{cases}.$$

[1]) Ber. (1882) 15, 2189.

Bei den entsprechenden Verbindungen des Naphtalins (α-Naphtylamin, α-Naphtol) findet ein ganz analoges Verhalten statt. Auch bei diesen tritt der eingeführte Azorest in die Parastellung:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]N{=}N \\ [4]SO_3\end{matrix}\right\rangle + C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C(OH)-CH \\ \| \\ [4]CH\ \ -CH\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C(OH)-CH \\ \| \\ [4]C\text{-----}CH \\ | \\ C_6H_4\left\{\begin{matrix}[4]N_2 \\ [1]SO_3H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[4]N{=}N \\ [1]SO_3\end{matrix}\right\rangle + C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C(NH_2)-CH \\ \| \\ [4]CH\text{-----}CH\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C(NH_2)-CH \\ \| \\ [4]C\text{-----}CH \\ | \\ C_6H_4\left\{\begin{matrix}[4]N_2 \\ [1]SO_3H.\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Es möge bemerkt sein, dass dieser Fall bei der Darstellung der Azofarbstoffe der gewöhnlichste ist.

2. Ist die Parastellung nicht frei, d. h. das Wasserstoffatom durch andere Atome oder Atomgruppen vertreten, so erfolgt der Eintritt des Azorestes meistens etwas schwieriger, als im ersten Falle (öfters erst bei höherer Temperatur), und zwar wird dann ein in der Orthostellung befindliches Wasserstoffatom ersetzt.

Als Beispiele mögen hier folgende angeführt sein:

P. Griess[1]) beobachtete, dass die p-Diazobenzolsulfosäure sich mit der p-Oxybenzoësäure glatt zur p-Amidobenzolsulfosäure-azo-p-oxybenzoësäure: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]SO_3H \\ [4]N{=}N.C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CO_2H \\ [4]OH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$, kombiniren lässt.

E. Nölting und O. N. Witt[2]) erhielten bei der Einwirkung von p-Diazoamidotoluol aus p-Toluidin auf ein Gemenge von p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin ein Amidoazotoluol, welches durch Reduktion in p-Toluidin und o-Toluylendiamin überging. Das Amidoazotoluol hatte demnach folgende Konstitution:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[4]CH_3 \\ [1]N{=}N[2]C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]NH_2 \\ [4]CH_3\end{matrix}\right.\end{matrix}\right..$$

Nach Mazzara[3]) liefert das p-Kresol mit Diazobenzol eine Oxyazoverbindung, aus welcher nach Nölting und Kohn[4]) ein Amidokresol von der Konstitution: $C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]OH \\ [2]NH_2 \\ [4]CH_3\end{matrix}\right.$ entsteht. Das Ani-

[1]) Ber. (1882) 15, 2190 Anm. — [2]) Ber. (1884) 17, 77. — [3]) Ber. (1879) 12, 2367; vergl. Liebermann und v. Kostanecki, Ber. (1884) 17, 131. — [4]) Ber. (1884) 17, 359; vergl. Liebermann und v. Kostanecki, Ber. (1884) 17, 877.

lin-azo-p-kresol hat demnach die Formel: $C_6H_5.N{=}N[2]C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]OH\\ [4]CH_3\end{matrix}\right.$. Gegen andere Diazoverbindungen verhält sich das p-Kresol in ganz analoger Weise.

Lässt man Diazoverbindungen auf β-Naphtol[1]) oder β-Naphtylamin[2]) reagiren, so tritt der Azorest in die α-Stellung und zwar in Orthostellung zu der Hydroxylgruppe, resp. Amidogruppe. Dieses geht daraus hervor, dass durch Reduktion der so erhaltenen Azofarbstoffe α-Amido-β-naphtol, resp. α-Amido-β-naphtylamin gebildet wird, welche die Amido- und Hydroxylgruppe, resp. die beiden Amidogruppen in Orthostellung haben, weil aus beiden Verbindungen durch Oxydation β-Naphtochinon entsteht.

Das Verhalten der Azoverbindungen, welche aus β-Naphtol und β-Naphtylamin mittelst Diazoverbindungen dargestellt werden, weicht wesentlich von dem der analogen Körper aus α-Naphtol und α-Naphtylamin ab. Während man die letzteren für wahre Oxyazoverbindungen und wahre Amidoazoverbindungen hält, welche die Gruppen —N=N—, OH und NH_2 besitzen, zählt man die aus dem β-Naphtol und dem β-Naphtylamin entstehenden Substanzen nicht mehr dazu.

Da der aus Diazobenzol und β-Naphtol entstehende Körper zum Unterschiede von dem Anilin-azo-α-naphtol: $C_6H_5.N{=}N.C_{10}H_6[\alpha]OH$, in Alkali nicht löslich ist, so ertheilt ihm Liebermann[3]) die Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_5.N{-}NH\\ \diagdown O\end{matrix}\right\}C_{10}H_6$. Dagegen hält Zincke[4]) die Verbindung für ein Hydrazid und nimmt die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_6H_5.N_2H\\ O\end{matrix}\right\}C_{10}H_6$ an.

Die aus Diazoverbindungen und β-Naphtylamin entstehenden Substanzen[5]) werden beim Kochen mit Säuren, z. B. 20procentiger Schwefelsäure, zersetzt und liefern β-Naphtylamin, Stickstoff und Phenole. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid gehen sie in Acetylderivate, mit Benzoësäureanhydrid in Benzoylderivate über. Reduktionsmittel spalten die Verbindungen in α-β-Naphtylendiamin und diejenigen Basen, welche als Ausgangsmaterial für die betreffenden Diazoverbindungen dienten. Da nun die aus β-Naphtylamin erhaltenen Azoverbindungen bei der Oxydation zwei Wasserstoffatome verlieren und dabei in farblose oder schwach gelblich gefärbte, sehr beständige Körper übergehen, welche zu den Azimidoverbindungen von Griess[6]) zu gehören scheinen, so bezeichnet sie Zincke[7]) als Hydrazimidoverbindungen. Für den einfachsten

---

[1]) Liebermann und Jacobsen, Ber. (1881) 14, 1310, 1791. Ann. (1880) 201, 36. — [2]) Nölting und Kohn, Ber. (1884) 17, 362. — [3]) Ber. (1883) 16, 2863. — [4]) Ber. (1884) 17, 3032. — [5]) T. A. Lawson, Ber. (1885) 18, 796, 2422; O. Sachs, Ber. (1885) 18, 3125. — [6]) Ber. (1882) 15, 1378. — [7]) Ber. (1885) 18, 3135; vergl. ibid. (1886) 19, 1461; (1887) 20, 1169.

Körper dieser Art, welcher aus Diazobenzol und β-Naphtylamin gebildet wird, giebt er folgende Formeln:

$$\text{I.}\quad C_6H_5-N\langle{}^{NH}_{NH}\rangle C_{10}H_6;$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5-NH\langle{}^{N}_{|\,NH}\rangle C_{10}H_6;$$

$$\text{III.}\quad C_6H_5-NH-N=C_{10}H_6=NH.$$

3. Sind die Parastellung und beide Orthostellungen besetzt und nur Metastellungen frei, so tritt bei der Einwirkung von Diazoverbindungen keine Kombination ein. Weder aus Tribromphenol noch aus Mesitol konnten Nölting und Kohn[1]) eine Oxyazoverbindung, noch aus Mesidin eine Amidoazoverbindung erhalten.

Verschiedene Kombinationsfähigkeit.

In ganz analoger Weise, wie es von der Konstitution der Amidoverbindungen und Phenole abhängt, welche Stelle der neu eintretende Azorest einnimmt, steht auch die Kombinationsfähigkeit der genannten Substanzen mit Diazoverbindungen mit ihrer Konstitution in enger Verbindung. Es ist bereits oben erwähnt worden, dass Phenole oder Amine, welche nur noch die Metastellungen frei haben, sich überhaupt nicht mehr kombiniren lassen, und dass die Parakörper sich schwieriger vereinigen lassen, als solche Substanzen, deren Parastelle noch unbesetzt ist. Andererseits hängt aber die mehr oder weniger schnelle und glatte Vereinigung der Amine oder Phenole mit Diazoverbindungen nicht allein von der Konstitution der ersteren, sondern auch von der Art der letzteren ab. Zur Erläuterung des Gesagten mögen einige Beispiele dienen:

Nach den Beobachtungen von S. Pfaff vereinigt sich das α-Naphtol bereits in freiem Zustande mit nicht sulfurirten oder karboxylirten freien Diazoverbindungen zu in Alkalien löslichen Azoverbindungen, während das β-Naphtol sich mit denselben Diazoverbindungen nur in alkalischer Lösung kombinirt und dann in Alkalien unlösliche Substanzen liefert.

[1]) Ber. (1884) 17, 358 Anm. Der Verfasser kann die auf das Mesitol bezüglichen Versuche bestätigen. Es gelang aus demselben weder mit p-Diazobenzolsulfosäure noch mit α-Diazonaphtalinsulfosäure einen Azofarbstoff darzustellen. Das Mesitol wurde unverändert wieder erhalten.

Nach Griess[1]) verhalten sich o-Nitrophenol und p-Nitrophenol insofern verschieden gegen o-Diazobenzoësäure, als nur das erstere[2]) sich damit zu einer Azoverbindung kombiniren lässt. Dagegen liefert das p-Nitrophenol eine Substanz, welche offenbar die Zusammensetzung: $C_6H_4(CO_2H)N{=}N.O.C_6H_4(NO_2)$ besitzt, weil sie durch kochendes Wasser sofort in Salicylsäure, p-Nitrophenol und Stickstoff zerfällt. Sie wäre demnach entweder als das p-Nitrophenolsalz der Diazobenzoësäure oder als ein Analogon des Diazoamidobenzols zu betrachten.

Weiter gab Griess[3]) an, dass die p-Diazophenolsulfosäure sich mit Phenol nicht zu vereinigen im Stande ist, während das letztere mit fast allen übrigen Diazokörpern mit der grössten Leichtigkeit Oxyazokörper liefert.

Eigenthümlich verhalten sich die Bayer'sche β-Naphtolmonosulfosäure[4]) und die β-Naphtoldisulfosäure G gegen Diazoverbindungen, indem dieselben in verdünnten Lösungen mit den Diazoverbindungen des Naphtalins und Xylidins sich gar nicht kombiniren lassen, dagegen sich mit Diazobenzol, Diazoazobenzolsulfosäure und Diazonaphtalinsulfosäure sehr leicht vereinigen. In koncentrirter Lösung werden sie auch von Diazoxylol und Diazonaphtalin in Azofarbstoffe verwandelt. Die isomeren Säuren, nämlich die β-Naphtolmonosulfosäure von Schäffer und die β-Naphtoldisulfosäure R, zeigen dieses Verhalten nicht, sondern liefern mit allen Diazoverbindungen bereits in verdünnten Lösungen Azofarbstoffe.

Nomenklatur der Azoverbindungen.

Die Nomenklatur der Azoverbindungen wird bisher in der Literatur noch in keiner einheitlichen Weise gehandhabt.

Nach dem von Griess[5]) angewendeten Princip der Namengebung wird der in ein Phenol oder Amin eingeführte, mit N_2 verbundene einwerthige Rest, mit der Vorsilbe Azo versehen, vorangestellt. Demnach wird der aus Resorcin und Diazobenzolchlorid erhaltene Körper, $C_6H_5.N{=}N{-}C_6H_3(OH)_2$, als

Azobenzol-resorcin

bezeichnet. Werden mit dem Resorcin zwei verschiedene Azoreste nach einander kombinirt, so schlägt Wallach[6]) vor, das zuerst eingeführte Radikal R^I vor Resorcin, das zweite R^{II} hinter dasselbe

---

1) Ber. (1884) **17**, 340. — 2) Vergl. Ber. (1883) **16**, 1331. — 3) Ibid. (1884) **17**, 341. — 4) G. Schultz, ibid. (1884) **17**, 461. — 5) Ber. (1878) **11**, 2192. — 6) Ber. (1882) **15**, 22, 2812.

zu setzen. Die Substanz $\left.\begin{matrix} C_6H_5 . N{=}N \\ C_{10}H_7 . N{=}N \end{matrix}\right\} C_6H_2(OH)_2$, welche man durch Einwirkung von Diazonaphtalinchlorid auf das Azobenzol-resorcin erhält, würde demnach heissen:

Azobenzol-resorcin-azonaphtalin.

Lässt man jedoch Diazotoluolchlorid auf Azonaphtalinresorcin reagiren, so erhält man das

Azonaphtalin-resorcin-azotoluol.

Substanzen von dem Typus des aus Diazoazobenzol und Resorcin entstehenden Körpers: $C_6H_5.N{=}N{-}C_6H_4{-}N{=}N.C_6H_3(OH)_2$, welcher Azo-azobenzol-resorcin genannt wird, bezeichnet Wallach als sekundäre Azoverbindungen.

K. Heumann[1]) hat vorgeschlagen, für die Benennung der Azoverbindungen eine zuerst von V. Meyer und H. Klinger[2]) benutzte Nomenklatur zu Grunde zu legen. Das Princip derselben ist folgendes. Zwischen die Reste der Moleküle, welche durch die Gruppe —N=N— getrennt sind, wird das Wort „azo“, abgekürzt —A— gesetzt. Analog kann man sich bei Azoxyverbindungen des Wortes „azoxy“, abgekürzt —AO— für die Gruppe

$$-N-N- \atop \diagdown\!\!\diagup \atop O$$

bei Hydrazoverbindungen des Wortes „hydrazo“, abgekürzt $—H_2A—$ für die Gruppe —NH—NH— bedienen. Die durch die bezeichnete Gruppe verbundenen Kohlenwasserstoffreste werden mit dem Namen des betreffenden Kohlenwasserstoffs und nicht mit dem des Radikals belegt. Der Körper $C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_3(OH)_2$ heisst demnach Benzol-azo-resorcin und nicht etwa Phenyl-azo-resorcin. Eingebürgerte Trivialnamen, wie Azobenzol, Azotoluol, Amidoazobenzol etc., werden beibehalten und nicht etwa ersetzt durch Benzol-azo-benzol, Toluol-azo-toluol, Benzol-azo-anilin etc. Bei substituirten Azokörpern ist stets die ganze Anzahl der eingetretenen Atome oder Atomgruppen (Cl, NO_2, SO_3H u. s. w.) aufzunehmen und nicht, wie wiederholt geschah, die Hälfte. Die Verbindung:

$$C_6H_4(SO_3H){-}N{=}N.C_6H_4(SO_3H)$$

ist demnach als Azobenzoldisulfosäure und nicht als Azobenzolsulfosäure zu bezeichnen.

Bei der Uebertragung dieser Principien auf die oben erwähnten Disazoverbindungen schlägt Heumann vor, das betreffende Phenol, mit welchem die beiden Azoreste kombinirt werden, voranzustellen. Den aus Diazobenzol und Azobenzol-resorcin (oder nach Heumann aus Benzol-azo-resorcin) erhaltenen Körper schreibt Heumann

[1]) Ber. (1880) 13, 2023; (1882) 15, 813. — [2]) Vergl. Jahresber. 1877, 487.

$C_6H_2(OH)_2 \begin{cases} N{=}N{-}C_6H_5 \\ N{=}N{-}C_6H_5 \end{cases}$ und bezeichnet ihn als Resorcin-disazobenzol. Die aus Diazoazobenzol und Resorcin entstehende Substanz wird $C_6H_4 \begin{cases} N{=}N.C_6H_5 \\ N{=}N.C_6H_3(OH)_2 \end{cases}$ geschrieben und Benzol-disazobenzolresorcin genannt. Diese Nomenklatur gestattet auch die Reihenfolge der eingeführten Kohlenwasserstoffreste in dem Namen auszudrücken. Man kann demnach unterscheiden Resorcin-disazonaphtalinbenzol von Resorcin-disazo-benzolnaphtalin.

Beide Arten von Nomenklatur haben ihre Vorzüge und Mängel. Die von Heumann vorgeschlagene eignet sich zweifellos besser dazu, den betreffenden Azokörper in wissenschaftlicher Weise zu bezeichnen. Jedoch haftet auch ihr eine gewisse Schwerfälligkeit an, in Folge deren sich der Praktiker ihrer nur ungern bedient. In der Praxis will man durch den Namen gern ausdrücken, aus welcher Base und aus welchem anderen Körper (Base oder Phenol) der Azofarbstoff entstanden ist und will sich dabei für die einzelnen Komponenten der dafür üblichen Trivialnamen bedienen. Dieses gelingt aber in einfacher Weise, wenn man mit Zugrundelegung der Heumann'schen Nomenklatur die dort angewendeten Namen der Kohlenwasserstoffe durch die der betreffenden Basen ersetzt. Der Körper $C_6H_5.N{=}N.C_6H_3(OH)_2$, von Griess Azobenzol-resorcin, von Heumann Benzol-azo-resorcin genannt, heisst für die Praxis einfacher Anilin-azo-resorcin. Die Silbe „azo" bedeute, dass das Anilin in die Diazoverbindung verwandelt und letztere mit Resorcin kombinirt sei. Das Anilin-disazo-resorcin: $\left.\begin{matrix} C_6H_5.N{=}N \\ C_6H_5.N{=}N \end{matrix}\right\} C_6H_2(OH)_2$, kann so leicht unterschieden werden von dem Amidoazobenzol-azo-resorcin:

$$C_6H_5.N{=}N{-}C_6H_4.N{=}N.C_6H_3(OH)_2.$$

Handelsmarken. Die im Handel vorkommenden Azofarbstoffe tragen keine wissenschaftlichen Namen, welche ihre Zusammensetzung angeben oder nur andeuten, sondern rein willkürliche Handelsmarken. Doch auch bei diesen findet in Bezug auf die verschiedenen Fabriken keine Einheitlichkeit statt. Daher kommt es, dass einerseits derselbe Azofarbstoff eine grössere Anzahl von Namen haben kann, andererseits eine Marke die verschiedensten Farbstoffe bezeichnet. Ausserdem existiren natürlich noch zahlreiche Stellungen und Mischungen der Farbstoffe mit Verdünnungsmitteln (meistens Kochsalz, Glaubersalz oder Bittersalz) oder anderen Farbstoffen, welche wiederum mit neuen Marken bezeichnet werden. Aus diesem Grunde kann man nur in wenigen Fällen sicher sein, dass unter einer bestimmten Handelsmarke auch ein einheitlicher Azofarbstoff von bestimmter Zusammensetzung zu verstehen ist.

Zur Erläuterung des Vorstehenden möge folgende Tabelle dienen.

Handelsmarke	Formel	Chemische Benennung
Bismarckbraun (Phenylenbraun Vesuvin Manchesterbraun)	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[3]NH_2\\ [1]N{=}N[1]C_6H_3\end{matrix}\right.\left\{\begin{matrix}[2]NH_2\\ [4]NH_2\end{matrix}\right. + 2HCl$	Salzsaures Triamidoazobenzol
Echtroth A (Roccellin, Orseillin Nr. 3, Rubidin, Rauracienne)	$C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}[\alpha]SO_3Na\\ [\alpha]N{=}N\left\{\begin{matrix}[\alpha]\\ OH[\beta]\end{matrix}\right\} C_{10}H_6\end{matrix}\right.$	Natriumsalz des Naphthionsäure-azo-β-naphtols
Mandarin (β-Naphtolorange, Chrysaureïn, Tropäolin 000, Nr. 2, Orange II)	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[4]SO_3Na\\ [1]N{=}N\left\{\begin{matrix}[\alpha]\\ OH[\beta]\end{matrix}\right\} C_{10}H_6\end{matrix}\right.$	Natriumsalz des Sulfanilsäure-azo-β-naphtols
Methylorange Orange III, Helianthin, Goldorange	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[4]SO_3Na\\ [1]N{=}N[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\end{matrix}\right.$	Natriumsalz des Sulfanilsäure-azo-dimethyl-anilins
Resorcingelb Tropäolin 0, Chrysoïn, Chryseolin, Tropäolin R	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[4]SO_3Na\\ [1]N{=}N[1]C_6H_3\end{matrix}\right.\left\{\begin{matrix}[2]OH\\ [4]OH\end{matrix}\right.$	Natriumsalz des Sulfanilsäure-azo-resorcins

Verhalten der Azofarbstoffe.

1. Gegen Alkalien.

Azofarbstoffe, welche Hydroxylgruppen neben Sulfogruppen oder Karboxylgruppen enthalten, geben öfters verschieden gefärbte

Salze und erleiden daher auf Zusatz von Natronlauge zu ihren Lösungen Veränderungen in der Nüance.

Charakteristisch ist z. B. die Verschiedenheit in dem Verhalten der aus α-Naphtol und β-Naphtol hergestellten isomeren Farbstoffe, von welchen nur die ersteren durch Natronlauge eine andere Farbe annehmen.

2. Gegen verdünnte Säuren in der Kälte.

In ganz analoger Weise, wie Azofarbstoffe mit Hydroxylgruppen durch Alkali, werden solche mit Amidogruppen oder substituirten Amidogruppen öfters durch verdünnte Säuren in Bezug auf ihre Nüance verändert. Diese Reaktion ist bei einigen, z. B. bei dem Methylorange, so empfindlich, dass man den Farbstoff als Indikator beim Titriren benutzen kann.

3. Gegen koncentrirte Schwefelsäure in der Kälte.

Fast sämmtliche Azofarbstoffe liefern mit koncentrirter Schwefelsäure sehr empfindliche und sehr charakteristische Farbenreaktionen. Aus diesem Grunde ist dieses Reagens in den meisten Fällen ein ausgezeichnetes Mittel zur Erkennung der Farbstoffe. Auch kann es gewöhnlich dazu dienen, in einem Gemenge die einzelnen Bestandtheile nachzuweisen. Zu diesem Zwecke übergiesst man die zu prüfenden Substanzen in einem Porcellanschälchen mit Schwefelsäure und beobachtet durch Neigen der Schale, ob die einzelnen Partikeln der Farbstoffe sich mit gleicher Farbe lösen oder ob neben der Hauptfarbe sich anders gefärbte Streifen zeigen.

In Bezug auf die Konstitution der Farbstoffe zeigen sich in den Nüancen der schwefelsauren Lösungen und in Folge dessen auch in den Absorptionsspektren einige Regelmässigkeiten.

Z. B. ist die Nüance der Farbstoffe aus [1]):

Amidoazobenzolsulfosäuren	+	β-Naphtol	grün
Amidoazobenzol u. Homologen	+	β-Naphtolsulfosäuren	rothviolett
Amidoazobenzolsulfosäuren	+	β-Naphtolsulfosäuren	blau.

4. Gegen Salzsäure beim Kochen.

Einige Azofarbstoffe, z. B. das Amidoazobenzol, erleiden durch Kochen mit koncentrirter Salzsäure eine Spaltung, und zwar in der

[1]) Vergl. Ber. (1880) **13**, 1840. — Ueber die Absorptionsspektren der Lösungen von Azofarbstoffen in Schwefelsäure vergl. Vogel, Ber. der Akad. der Wissensch. zu Berlin 1887, **34**, 715.

Weise, dass sie gleichzeitig reducirt und oxydirt, resp. chlorirt werden. Das Amidoazobenzol wird in Phenylendiamin, Anilin und Chinon, resp. deren Chlorderivate umgewandelt[1]).

5. Gegen Schwefelsäure beim Kochen[2]).

Azofarbstoffe, welche durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Phenyl-β-naphtylamin oder Tolyl-β-naphtylamin erhalten werden, liefern beim Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure einerseits diejenigen Basen, beziehungsweise deren Sulfosäuren, aus denen die Diazoverbindungen hervorgingen, andererseits Naphtazine.

Z. B. liefert der einfachste Azofarbstoff dieser Klasse, das Sulfanilsäure-azo-phenyl-β-naphtylamin, beim Kochen mit Schwefelsäure Sulfanilsäure und Phenonaphtazin:

$$C_6H_4\begin{cases}SO_3H\\N{=}N{-}C_{10}H_6{-}NH{-}C_6H_5\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}SO_3H\\NH_2\end{cases} + C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\right\}C_6H_4.$$

6. Verhalten gegen Salpetersäure.

Von Salpetersäure werden die Azofarbstoffe ziemlich leicht angegriffen[3]) und sowohl nitrirt, als auch unter Elimination der Azogruppe gespalten und dabei in Nitroderivate von Phenolen, resp. Basen umgewandelt. Man bedient sich öfters dieser Reaktion, um Azofarbstoffen einen gelberen Ton zu ertheilen und sie beständiger gegen verdünnte Säuren zu machen, z. B. wird das Diphenylaminorange, welches von verdünnter Schwefelsäure roth gefärbt wird, durch successive Behandlung mit Salpetersäure in zwei Azokörper umgewandelt, welche gelber sind als das Ausgangsmaterial, und von denen der eine, das sogenannte Kurkumeïn (Neugelb etc.), nur wenig, der andere (Azogelb) gar nicht von Schwefelsäure verändert wird.

7. Verhalten gegen Chlor und Brom.

Sämmtliche Azofarbstoffe werden sehr leicht durch Chlor oder Brom verändert und meist unter Abspaltung der Azogruppe in Halogenderivate von Phenolen verwandelt. Einige werden auch in Substitutionsprodukte übergeführt[4]).

8. Verhalten gegen Reduktionsmittel.

Reduktionsmittel, wie Zinkstaub und Wasser, Zinkstaub und Ammoniak oder Natronlauge, Zinkstaub und verdünnte Säuren, Zinn

---

[1]) O. Wallach und A. Kölliker, Ber. (1884) 17, 395. — [2]) Witt, Ber. (1887) 20, 571. — [3]) Vergl. Ber. (1884) 17, 272. — [4]) Vergl. Ber. (1884) 17, 272.

und Salzsäure, Zinnchlorür etc., spalten die Azogruppe und verwandeln dieselbe in zwei Amidogruppen:

$$\begin{matrix} C_6H_4\begin{cases}NH_2\\N\end{cases} \\ \| \\ C_6H_5.N \end{matrix} + 2H_2 = C_6H_4\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + C_6H_5.NH_2.$$

Hieraus geht hervor, dass bei der Reduktion diejenige Base wieder erhalten wird, welche zu der Darstellung der Diazoverbindung diente. Dagegen wird die Substanz, welche mit der Diazoverbindung zu dem Azofarbstoff kombinirt wurde, in ihre Amidoverbindung umgewandelt.

Bei denjenigen Azofarbstoffen, welche durch Einwirkung von Diazoazobenzolsulfosäure auf Phenole entstehen, gelingt es durch vorsichtige Reduktion mit Zinkstaub die zur Anwendung gekommene Amidoazosulfosäure abzuspalten, ohne dass eine Spaltung derselben eintritt.

Anwendung der Azofarbstoffe.

Die Verwendung der Azofarbstoffe ist eine sehr mannigfaltige. Dieselbe hängt auf das engste mit der Konstitution derselben zusammen.

Die meisten Azofarbstoffe sind die Natronsalze von Sulfosäuren und dienen in der Wollfärberei. Man färbt die Wolle gewöhnlich aus einem mit Schwefelsäure und Glaubersalz, resp. Natriumdisulfat (Weinsteinpräparat) versetzten Bade. Eine bestimmte Klasse, welche aus Paradiaminen erhalten wird, findet seit Kurzem eine sehr ausgedehnte Anwendung in der Baumwollfärberei (vergleiche Kongogruppe). Weniger bedient man sich der Azofarbstoffe in der Seidenfärberei. Nicht unbeträchtliche Mengen von Azofarbstoffen der genannten Art werden zu Lacken (für bunte Papiere) verwendet.

Gegen diese Azofarbstoffe tritt die Menge der nur in Spiritus löslichen, keine Sulfogruppe enthaltenden sehr zurück. Von diesen dienen einige in Lacken aufgelöst für Anstriche von Metallwaaren oder zum Färben von spirituösen Flüssigkeiten. Einige von diesen Farbstoffen werden auch zum Färben von Fasern benutzt, und zwar derart, dass man die Farbstoffe erst auf der Faser selbst erzeugt. Dieses kann einfach in der Weise, wie bei der Darstellung der Farbstoffe überhaupt durch Zusammenbringen von Phenolen mit Diazoverbindungen auf der Faser geschehen, oder indem man nach

A. Spiegel[1]) aus den spritlöslichen Farbstoffen und Natriumdisulfit in Wasser lösliche Verbindungen von dem Typus R—NH—NSO_3Na—R′ herstellt, die Faser damit imprägnirt und sodann durch Alkalien, salpetrige Säure etc. den Farbstoff hervorruft. Auf das erste Verfahren sind von Fr. Grässler ein deutsches und von T. und R. Holliday[2]) in England mehrere englische Patente genommen worden. Da die letzteren im Wesentlichen dasselbe Princip enthalten, welches auch in dem übrigens jetzt erloschenen Patent von Grässler (P. R. Nr. 14 950 vom 28. November 1880) enthalten ist, so dürfte es hier genügen, nur das letztere anzuführen.

Das Patent Nr. 14 950 lautet: Dieses Verfahren unterscheidet sich von dem bisherigen und bekannten dadurch, dass keine freie Säure zur Zersetzung des Nitrits, dagegen letzteres als Ammoniumsalz oder in Verbindung mit Ammoniumsalzen angewendet wird.

In kaltem Zustande erfolgt hier anfänglich keine Zersetzung, wohl aber beim Erwärmen des in geeigneter Form auf die Faser gebrachten Gemisches. Dies gestattet, sämmtliche zur Bildung von Farbniederschlägen vermittelst Kombinirung von Diazoverbindungen mit Naphtolen und Phenolen dienlichen Substanzen unzersetzt in einer Mischung auf die Faser zu bringen und die Farben dann auf dem in der Praxis für andere Farben üblichen Wege des Hängens und Dämpfens zu entwickeln und zu fixiren.

Bei Anwendung dieses Verfahrens auf die Diazoverbindungen des Benzols und seiner Homologen, ferner des Naphtalins, erhält man mit den Naphtolen vorzugsweise rothe Farben, und zwar in Verbindung mit Diazobenzol oder Diazotoluol Gelbroth, Diazoxylol mittleres Roth, Diazonaphtalin Violettroth; mit den Phenolen erhält man gelbe Farben, und zwar in Kombination mit Diazobenzol, Diazotoluol, Diazoxylol Reingelb bis Orange, und mit Diazonaphtalin orange Töne.

Specielles Verfahren.

Um ein schönes Roth auf Baumwollstoff in solider Weise herzustellen werden:

2½ l Wasser,
200 g Stärke oder sonst ein geeignetes Verdickungsmittel,
144 g Betanaphtol,
121 g Xylidin und
69 g Natriumnitrit

zu einem homogenen Kleister gekocht; in dem heissen Kleister können sowohl Naphtol als Xylidin in so feine Vertheilung gebracht werden, dass die Masse eine gute Druckfarbe abgiebt. Nach dem Erkalten werden zugegeben

[1]) Ber. (1885) 18, 1479. Der erste dieser Farbstoffe wurde übrigens von Durand und Huguenin unter dem Namen Narceïn in den Handel gebracht und bestand aus der Bisulfitverbindung des Orange II. — [2]) E. P. Nr. 2757 (1880); Nr. 1638 (1881); Wagner's Jahresb. 1881, 876; 1883, 1106; Ind. (1881) 4, 204; Deutsche Färberzeitung 1887, 85.

und verrührt: 60 bis 100 g Salmiak oder die entsprechende Menge eines anderen Ammoniumsalzes (Nitrat, Acetat, Sulfat etc).

Das Nitrat, sowie der Salmiak können trocken oder in Lösung angewendet werden; letzterer kann bei Anwendung von Ammoniumnitrit ganz oder theilweise in Wegfall kommen; bei Anwendung von Naphtolnatrium (oder sonst einer alkalischen Naphtollösung) setzt man entsprechend mehr Salmiak hinzu.

Der Stoff wird mit der Masse imprägnirt oder bedruckt, getrocknet und gedämpft, worauf sich sofort eine hübsch rothe Farbe entwickelt, welche sich beim Auswaschen als haltbar, und demnach in der Faser selbst fixirt, erweist.

Die Verwendung der anderen genannten Körper geschieht nach äquivalenten Verhältnissen.

Bei den Phenolfarben ist es besser, nicht zu dämpfen, dagegen nach dem Hängen in warmem Raum durch eine schwach alkalische Flüssigkeit oder Ammoniakdämpfe passiren zu lassen. Die Phenolfarben sind weniger haltbar.

Neuerdings wird von der englischen Firma Brooke, Simpson und Spiller ein Farbstoff unter dem Namen Primulin in den Handel gebracht, mit Hülfe dessen man rothe und orange Töne direkt auf der Faser hervorbringen kann. Die Reaktion, nach welcher dies geschieht, beruht ebenfalls auf der direkten Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser. Das Primulin selbst ist bereits ein in Wasser löslicher Farbstoff, mit welchem man Baumwolle direkt gelb färben kann. Er enthält offenbar eine oder wahrscheinlich zwei freie Amidogruppen und lässt sich daher mit salpetriger Säure in eine Diazoverbindung umwandeln. Wird die Diazotirung auf der mit Primulin gefärbten Faser vorgenommen in der Weise, dass man die letztere in eine verdünnte Lösung von salpetriger Säure taucht, so bildet sich die Diazoverbindung auf der Faser. Beim Eintauchen der so präparirten Waare in eine alkalische Lösung von β-Naphtol wird die Faser roth (Ingrain-Roth), in eine alkalische Lösung von Resorcin orange (Ingrain-Orange) gefärbt. Die so erhaltenen Färbungen sind gegen Seife ziemlich widerstandsfähig.

Das zweite Verfahren ist besonders in einem Patente der Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning[1]) beschrieben. Danach geschieht die Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser in der Art, dass man die aus den Azofarbstoffen und Bisulfiten entstehenden Verbindungen zersetzt.

Diese Bisulfitverbindungen lassen sich aus allen Azokörpern darstellen. Die nur in Alkohol, nicht aber in Wasser löslichen Verbindungen gehen dabei in krystallinische Substanzen über, welche in Wasser löslich sind.

Wird ein Azofarbstoff in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Alkohol, wenn er spritlöslich, oder Wasser, wenn er eine Sulfosäure ist,

---

[1]) D. R.-P. Nr. 29 067 vom 16. December 1883 ab.

mit der Lösung des doppeltschwefligsauren Salzes einer Base stehen gelassen oder in passender Weise erwärmt, so tritt ein Farbenumschlag in Gelb oder Rothgelb ein, und es entsteht die Doppelverbindung des Azofarbstoffs mit dem angewandten Bisulfit. Diese Verbindung scheidet sich in krystallinischer Form ab und zeigt sich in Wasser mehr oder weniger löslich. Bei genügend feiner Vertheilung eines spritlöslichen Farbstoffs vollzieht sich seine Umwandlung in die Bisulfitverbindung auch ohne Gegenwart von Alkohol.

Wird eine solche Doppelverbindung für sich mit Wasser gekocht oder gedämpft, oder mit einem Alkali versetzt, oder auch nach dem Vorgange Fremy's [1]) mit einem salpetrigsauren Salz erwärmt, so wird die Bisulfitverbindung zersetzt, und man erhält eine Fällung oder Lösung des ursprünglich angewandten Farbstoffs oder seines Salzes.

Bringt man die Bisulfitverbindung auf die Textilfaser und setzt nun diese einer der angeführten Behandlungen aus, so wird der ursprüngliche Farbstoff auf der Faser erzeugt. War die ursprüngliche Farbe in Wasser oder Alkalien unlöslich, so wird auch in der Faser ein in Wasser oder Alkalien unlöslicher Körper gefällt und so eine echte Färbung hervorgebracht. Besitzt der ursprüngliche Körper die Fähigkeit, mit den gebräuchlichen Mordants Lacke zu bilden, so gewährt die Anwendung einer wasserlöslichen Bisulfitverbindung die Möglichkeit, ihn in Form seines Lackes auf der Faser zu fixiren.

Als Beispiel ist der aus α-Naphtylamin und β-Naphtol entstehende Farbstoff angeführt. Derselbe ist bordeauxfarben, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Zu seiner Ueberführung in die Bisulfitverbindung wird ein Theil in Form eines feinen Pulvers oder als Pâte mit 8 Thln. Spiritus und 2 Thln. einer koncentrirten Lösung von Ammonium- oder Natriumbisulfit am Rückflusskühler, oder in einem geschlossenen Gefäss auf dem Wasserbade drei bis vier Stunden lang erwärmt. Zu dem Produkte werden 10 Thle. heisses Wasser gegeben, das Ganze wird kurze Zeit zum Sieden erwärmt und heiss filtrirt. Auf dem Filter bleibt alsdann der Theil des ursprünglichen Farbstoffs, welcher der Reaktion entgangen ist, zurück, und das Filtrat besteht aus einer gelben Lösung der Bisulfitverbindung des Farbstoffs. Beim Abkühlen oder auf Zusatz von Kochsalz wird die Bisulfitverbindung in krystallinischer Form ausgeschieden und kann direkt zum Färben verwendet werden. Der unverändert gebliebene Theil des ursprünglichen Farbstoffs lässt sich durch dieselbe Behandlung vollkommen in Bisulfitverbindung verwandeln.

---

[1]) Ann. chim. phys. (3) 15, 408.

Von den nach diesem Verfahren darstellbaren Farbstoffen hat nur das aus Dichloramidophenol und β-Naphtol entstehende Azarin grössere Anwendung gefunden.

Tabellarische Uebersicht der bekanntesten Azofarbstoffe.

Die unten folgende Zusammenstellung enthält diejenigen Azofarbstoffe, welche bei der Kombination von Diazoverbindungen aus den bekanntesten Aminen oder Phenolen, resp. deren Sulfosäuren oder Karbonsäuren erhalten worden sind.

Zur Erläuterung einiger Bezeichnungen möge hier noch angeführt sein, dass verstanden wird unter:

α-Naphtolsulfosäure NW: die von Nevile und Winther dargestellte Naphtolsulfosäure aus Naphthionsäure (vergl. Bd. I, 629),

α-Naphtolsulfosäure C: die von Cleve entdeckte isomere Säure,

α-Naphtoldisulfosäure Sch.: die im Patent Nr. 40571 beschriebene Säure von Schöllkopf und Co.,

α-Naphtoldisulfosäure LV: Säure von Leo Vignon (Bd. I, 627),

β-Naphtolsulfosäure S: die von Schäffer zuerst erhaltene Naphtolsulfosäure (Bd. I, 640),

β-Naphtolsulfosäure B: Säure der Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer (Bd. I, 639),

β-Naphtolsulfosäure F: die von L. Casella und Co. erhaltene Säure aus α-Naphtalindisulfosäure [Ber. (1887) **20**, 1432],

β-Naphtoldisulfosäure R und β-Naphtoldisulfosäure G[1]): die im D. R.-P. Nr. 3229 beschriebenen β-Naphtoldisulfosäuren (Bd. I, 641),

α-Naphtylaminsulfosäure L: Säure von Laurent,

β-Naphtylamin-α-sulfosäure: Säure des Patentes Nr. 20760, deren Natronsalz in Alkohol schwer löslich ist (Bd. I, 516),

β-Naphtylaminsulfosäure Br (β-Naphtylamin-β-sulfosäure): Säure des Patentes Nr. 22547 (Bd. I, 523),

---

[1]) Die reine β-Naphtoldisulfosäure G wird als β-Naphtol-γ-disulfosäure bezeichnet.

β-Naphtylamin-γ-sulfosäure: Säure des Patentes Nr. 29084, deren Natronsalz in Alkohol leicht löslich ist (Bd. I, 517),

β-Naphtylamin-δ-sulfosäure: Säure aus β-Naphtylamin und Schwefelsäure, bei hoher Temperatur neben der β-Säure erhalten (Ber. **20**, 1426).

Zu der Rubrik „Technische Bezeichnung" wird bemerkt, dass in den Handel kommende oder früher im Handel befindliche Farbstoffe mit ihren Marken benannt sind. Die runden Klammern geben an, dass der betreffende Farbstoff nicht mehr im Handel ist. Durch die in eckigen Klammern eingeschlossenen Buchstaben wird die Firma bezeichnet, welche den Farbstoff unter dem angegebenen Namen in den Handel bringt. Und zwar bedeutet:

[A]: Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

[B]: Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen.

[Bi]: Aktiengesellschaft für Chemische Industrie in Basel.

[By]: Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

[C]: Anilinfarbenfabrik von Leopold Casella u. Co. (Frankfurter Anilinfarbenfabrik F. Gans u. Co. in Mainkur bei Frankfurt a. M.)

[D]: Dahl und Co. in Barmen.

[DH]: Durand und Huguenin in Basel.

[K]: Kalle und Co. in Biebrich.

[L]: Leonhardt und Co. in Mühlheim i. H.

[M]: Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.

[Mo]: P. Monnet und Co. in La Plaine bei Genf.

[O] K. Oehler in Offenbach.

[P]: Poirrier in St. Denis.

[RV]: Roman und Vignon.

[Sch]: The Schöllkopf Aniline and Chemical Company in Buffalo (Amerika).

[V]: Verein Chemischer Fabriken in Mannheim.

Diazotirte Base: Amidoazobenzol.

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
Phenol		Ber. 10, 2230			
Kresol		Ber. 17, 354		rothviolett	braune Nadeln Sch. 160°
Resorcin		Ber. 15, 2817; D. R.-P. Nr. 16 483		α) karminroth β) blau	α) Sch. 184° β) Sch. 215°
α-Naphtol		D. R.-P. Nr. 16 483		gelbgrün, mit Wasser blau	in Wasser unlöslich
β-Naphtol	Sudan III [A]	Ber. 13, 1838; D. R.-P. Nr. 16 483, 29 067		blaugrün, grün, mit Wasser blau	für Lacke
α-Naphtolsulfosäure N W	(Azokoccin 7 B [A])	D. R.-P. Nr. 16 482, 26 012	dunkelroth	blauviolett, mit H_2O braunrother Niederschlag	für Wolle
α-Naphtolsulfosäure C		Monit. 1884, 335	blauroth		schwer lösl. für Wolle
α-Naphtoldisulfosäure Sch	Kroceïn B [Sch]	D. R.-P. Nr. 40 571	blauroth	blauviolett	für Wolle und Baumwolle
α-Naphtoldisulfosäure L V		D. R.-P. Nr. 32 291			
β-Naphtolsulfosäure S	(Ponceau 2 R [R V])	Ber. 13, 1061	orseilleroth	blau, mit H_2O roth	für Wolle
β-Naphtolsulfosäure B	(Ponceau 2 R [R V])	Ber. 13, 1061; D. R.-P. Nr. 16 482, 18 027		violett	für Wolle
β-Naphtoldisulfosäure R	Ponceau S S extra [A]	Ber. 13, 542, 807, 980, 1060; D. R.-P. Nr. 16 482	dunkelroth	violett	für Wolle
β-Naphtoldisulfosäure G	Brillantkroceïn [C]	Am. Patent Nr. 314 939	gelbroth	rothviolett, mit Wasser blau, dann roth	für Wolle
m-Phenylendiamin		Ber. 16, 2033	braunroth	violett	Sch. 185°
Naphthionsäure		D. R.-P. Nr. 28 820	braunroth	blaugrün, mit H_2O rothviolett. Niederschlag	rothes Pulver
β-Naphtylaminsulfosäure Br		D. R.-P. Nr. 28 820	braunroth	blau, mit H_2O rostfarbene Flocken	braunrothe Krystalle
β-Naphtoltrisulfosäure	Ponceau 5 R [M]	D. R.-P. Nr. 22 038	roth		für Wolle

Diazotirte Base: Amidoazobenzolmonosulfosäure.

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
Phenol			orangegelb	violett, mit H_2O brauner Niederschlag	gelbbraunes Pulver
Kresol		Ber. 17, 355			
Resorcin		D. R.-P. Nr. 16 482, 18 861			
β-Naphtol	Echt-scharlach [B] Doppel-scharlach [K]	Ber. 13, 1838; 16, 2033	scharlach-roth	grün, bei Zusatz von Wasser blau, dann braune Flock.	ist im Biebricher Scharlach enthalten
α-Naphtol-sulfosäure N W	(Azorubin 2 S [A])	D. R.-P. Nr. 26 012	blauroth	grün, beim Verdünnen mit Wasser blau, dann braungelb	für Wolle
α-Naphtol-sulfosäure C		Monit. 1884, 335	blauroth	•	leicht löslich
β-Naphtol-sulfosäure S			braun		für Wolle
β-Naphtol-sulfosäure B	Kroceïnsch. 3 B [By] Ponceau 4 RB [A]	Ber. 15, 160, 1351; D. R.-P. Nr. 18 027	gelbroth	blau	für Baumwolle und Wolle
β-Naphtoldi-sulfosäure G			gelbroth	violett, mit H_2O blau, dann rothe Lösung	für Wolle
m-Phenylen-diamin		Ber. 16, 2035		violettblau	
α-Naphtyl-amin		D. R.-P. Nr. 20 000			
β-Naphtyl-amin		D. R.-P. Nr. 20 000	scharlach-roth	kirschroth, mit H_2O rothgelbe Lösung	rothbraunes Pulver
Naphthion-säure		D. R.-P. Nr. 28 820	rothbraun	blaugrün	für Wolle
β-Naphtyl-aminsulfs. Br		D. R.-P. Nr. 28 820	rothbraun	blau	für Wolle
β-Naphtyl-amindisulfo-säure R			braunroth	blaugrün, mit Wasser blau	für Wolle
Phenyl-β-naphtyl-amin			braunviolett	grünl. blau, mit H_2O braungelber Niederschlag	für Wolle
Phenyl-β-naphtyl-aminsulfos.			braunroth	blaugrün, dann braungelbe Lösung	für Wolle
α-Naphtoldi-sulfos. Sch		D. P. R. Nr. 40 571			
Thionaphtol		D. P. R. Nr. 35 788			

Diazotirte Base: Amidoazobenzoldisulfosäure.

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
Phenol		D. R.-P. Nr. 16 482			
α-Naphtol		D. R.-P. Nr. 16 482	orseilleroth	blaugrün, mit Wasser blau, dann rothgelb	für Wolle
β-Naphtol	Biebricher Scharlach [K] Ponceau 3 R B [A]	Ber. 13, 542, 800, 980, 1839; D. R.-P. Nr. 16 482	kochenilleroth	grün, mit Wasser blau, dann roth	für Wolle
α-Naphtolsulfosäure N W		D. R.-P. Nr. 26 012			für Wolle
α-Naphtoldisulfosäure L V		D. R.-P. Nr. 32 291	violett		für Wolle
α-Naphtoldisulfosäure Sch		D. R.-P. Nr. 40 571	bläulichroth		für Wolle
β-Naphtoldisulfosäure R	Ponceau S extra [A]	D. R.-P. Nr. 16 482; Ber. 13, 542, 803, 980	bläulichroth	blau, mit Wasser gelbroth	für Wolle
m-Phenylendiamin		Ber. 16, 2035		violettblau	für Wolle
α-Naphtylamin		D. R.-P. Nr. 20 000	violett		für Wolle
β-Naphtylamin		D. R.-P. Nr. 20 000	violett		für Wolle
Naphthionsäure		D. R.-P. Nr. 28 820	braunroth	grünlichblau, mit H_2O roth	für Wolle
β-Naphtylaminsulfosäure Br		D. R.-P. Nr. 28 820	braunroth	blau, mit Wasser roth	für Wolle
Phenyl-α-naphtylamin			rothbraun	blaugrün, mit Wasser blau, dann violetter Niederschlag	für Wolle
Phenyl-β-naphtylamin			blauschwarz	blau, mit H_2O rothbrauner Niederschlag	für Wolle
o-Tolyl-β-naphtylamin			blauschwarz	blau, mit H_2O rothbrauner Niederschlag	für Wolle
p-Tolyl-β-naphtylamin	Wollschwarz [A]	D. R.-P. Nr. 38 425	blauschwarz	blau, mit H_2O brauner Niederschlag	für Wolle

Diazotirte Base: Amidoazonaphtalindisulfosäure.

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
β-Naphtol-disulfosäure R	Naphtol-schwarz [C]	D. R.-P. Nr. 39029	blauschwarz	grün	für Wolle

Diazotirte Base: Amidoazotoluol.

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
α-Naphtol-sulfosäure N W		P. A. D. Nr. 4198	dunkelroth	blau, mit H_2O rother Niederschlag	
α-Naphtol-sulfosäure C		Monit. 1884, 335	blauroth		schwer-löslich
α-Naphtol-disulfosäure Sch	Kroceïn 3 B [Sch]	D. R.-P. Nr. 40571	orseilleroth	blau, mit H_2O violetter Nieder-schlag, dann fuchsinrothe Lösung	für Wolle und Baum-wolle
β-Naphtol-sulfosäure S	Tuchroth G	D. R.-P. Nr. 16482	bläulichroth	blau, mit H_2O roth-brauner Niederschlag	für Wolle
β-Naphtol-sulfosäure B		D. R.-P. Nr. 18027	dunkelroth	blauviolett, mit H_2O rothvioletter Niederschlag	
β-Naphtoldi-sulfosäure R	Tuchroth B	D. R.-P. Nr. 16482	bläulichroth	blau, mit H_2O braunrother Niederschlag	für Wolle
β-Naphtoldi-sulfosäure G		D. R.-P. Nr. 16482	gelblichroth	violettroth	
Naphthion-säure		D. R.-P. Nr. 28820	rothbraun	gelbgrün	
β-Naphtyl-aminsulfo-säure Br		D. R.-P. Nr. 28820	gelbbraun	dunkelgrün	

Diazotirte Base: Amidoazotoluolmonosulfosäure.

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
β-Naphtol			dunkelroth	grün, mit H_2O blau, dann roth	
α-Naphtolsulfosäure N W	Orseillin 2 B [By]	D. R.-P. Nr. 26 012	bläulichroth	blau, mit H_2O kirschroth	für Wolle
α-Naphtoldisulfosäure L V		D. R.-P. Nr. 32 291	violett		
α-Naphtoldisulfosäure Sch		D. R.-P. Nr. 40 571			
β-Naphtolsulfosäure S	Bordeaux G [By]	Engl. Patent Nr. 5003/79	bläulichroth	blau	für Wolle
β-Naphtolsulfosäure B	Kroceïn 7 B [By] Ponceau 6 R B [A]	D. R.-P. Nr. 18 027	roth	blau, mit H_2O violettroth	für Wolle und Baumwolle
β-Naphtoldisulfosäure R			bräunlichroth	blaugrün	

Diazotirte Base: Amidoazoxylol.

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
β-Naphtoldisulfosäure R	Orseilleroth A [B]	Am. Pat. Nr. 246 221	orseilleroth	dunkelblau	für Wolle

Diazotirte Base: m-Amidobenzoësäure.

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
Phenol		Ber. **14**, 2033	gelb		Sch. 220° für Wolle und Seide
Resorcin		Ber. **14**, 2034; D. R.-P. Nr. 18 861	gelb		für Wolle und Seide
β-Naphtol		Ber. **14**, 2035; D. R.-P. Nr. 29 067		gelbroth	goldglänzend. Nadeln Sch. 235°
β-Naphtolsulfosäure S		Ber. **14**, 2036	orange		Nadeln oder Blättchen
β-Naphtoldisulfosäure R		Ber. **14**, 2037	orangescharlach		
Dimethylanilin		Ber. **10**, 527			gelbrothe Krystalle
Diphenylamin	Seifenechtes Gelb [P]	D. R.-P. Nr. 29 991		violette Lösung, mit Wasser fuchsinroth	braune Paste

Diazotirte Base: Amidokresolmethyläther.

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
β-Naphtoldisulfosäure R	Koccinin B [M]	D. R.-P. Nr. 7217	roth	kirschroth	für Wolle

Diazotirte Base: Anilin.

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
Phenol		Ann. 137, 84; Ber. 3, 233; 12, 2367		gelbbraun	rothe Prism. Sch. 152°
Kresol		Ber. 12, 2367; 17, 131, 352, 877		braun	o- Sch. 129° m- Sch. 108° p- Sch. 109°
Resorcin	Sudan G [A]	Ber. 8, 151; 10, 1576; 15, 2316; 16. 1329; 17, 880		braungelb	rothe Nadeln für Lacke Sch. 168°
α-Naphtol		Ber. 10, 1580; 16, 2860; 17, Ref. 612, 3028		violett	gelbe Blättchen Sch. 206°
β-Naphtol	Sudan I [A]	Ber. 16, 2860, 17, 3032; D. R.-P. Nr. 29 067		fuchsinroth	braunrothe Krystalle Sch. 134°
α-Naphtolsulfosäure N W	Tropäol. 0000 Azokoccin G [A]	Ber. 10, 1380; 11, 2198; 13, 586	orange	fuchsinroth	für Wolle
α-Naphtolsulfosäure C	Kochenillescharlach G [Sch]	Monit. 1884, 335	gelbroth	kirschroth	für Wolle
β-Naphtolsulfosäure B		Ber. 12, 259; D. R.-P. Nr. 18 027	orange	orange	für Wolle
β-Naphtolsulfosäure S	Kroceïnorange [By] Ponceau 4 GB [A] Brillantorange [M]	Ber. 11, 2187; 13, 586	orange	orange	für Wolle
α-Naphtoldisulfos. L V		D. R.-P. Nr. 32 291	orange		für Wolle
β-Naphtoldisulfosäure R	Ponceau 2 G [A]	D. R.-P. Nr. 3229	orange	kirschroth	für Wolle
β-Naphtoldisulfosäure G	Orange G extra [M] [A]	D. R.-P. Nr. 3229	orange	orange	für Wolle
Anilin	Amidoazobenzol	J. 1861, 496; Zeitschr. N. F. 2, 132	gelb	gelbbraun, mit Wasser roth	Sch. 127° für Säuregelb

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
Anilin, dann sulfurirt	Säuregelb [A]	D. R.-P. Nr. 4186, 7094	gelb	gelb	für Wolle und Azofarben
Dimethylanilin	Buttergelb	Ber. 10, 528; 14, 391; 17, 1490		gelb	gelbe Blättchen Sch. 115°
Diphenylamin		Ber. 12, 259		grün	Prismen Sch. 82°
m-Phenylendiamin	Chrysoïdin	Ber. 10, 213, 350, 388, 654	braungelb	gelbbraun	Sch. 117,5° für Baumwolle
α-Naphtylamin		Ann. 137, 61; Ber. 12, 228, 426			rothe Prismen
β-Naphtylamin		Ber. 18, 798		blau	rothe Täfelchen Sch. 103°
Naphthionsäure			röthlichgelb	braunroth	für Wolle
β-Naphtylaminsulfosäure Br			braungelb	kirschroth	für Wolle
Chrysoïdinsulfosäure	Säurebraun G [A]	D. R.-P. Nr. 22 714	braun	rothbraun	für Wolle

Diazotirte Base: Anisidin (Phenitidin).

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
Phenol		E. P. Nr. 4726/1878			
Kresol		Ber. 17, 883		braun	
Resorcin		Ber. 17, 883; D. R.-P. Nr. 18 861		braunroth	
β-Naphtolsulfosäure S	Anisolroth [B]	D. R.-P. Nr. 12 451	scharlachroth		für Wolle
β-Naphtoldisulfosäure R	Koccinin	D. R.-P. Nr. 7217	scharlachroth	bläulich	für Wolle

Diazotirte Base: Benzidin.

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
Phenol		Ann. 207, 334			ältester Benzidinfarbstoff
Resorcin		D. R.-P. Nr. 29 067	bräunlichroth	violett	auf Baumwolle
Salicylsäure	Chrysamin [By] [A] (Flavophenin [B])	D. R.-P. Nr. 31 658	gelb	rothviolett	auf Baumwolle
β-Naphtol		D. R.-P. Nr. 29 067		violett	
α-Naphtolsulfosäure N W	Azoorseillin [A]	D. R.-P. Nr. 26 012	violett	blau, mit H_2O violett	auf Baumwolle
α-Naphtoldisulfos. Sch			violett	blau, mit H_2O violett	auf Baumwolle
β-Naphtolsulfosäure S		Ber. 17, 462	grauviolett	violett	auf Baumwolle
β-Naphtolsulfosäure B		Ber. 17, 462	roth	violett	auf Baumwolle
β-Naphtoldisulfosäure R	Benzidinblau	Ber. 17, 462	blau	blau	auf Baumwolle
β-Naphtoldisulfosäure G		Ber. 17, 462	roth	violett	auf Baumwolle
m-Phenylendiamin		P. A. O. 881	braungelb	fuchsinroth	auf Baumwolle
α-Naphtylamin		D. R.-P. Nr. 28 753		blau	unlöslich
β-Naphtylamin		D. R.-P. Nr. 28 753		blaugrün	unlöslich
Naphthionsäure	Kongo [A]	D. R.-P. Nr. 28 753	roth	blau	auf Baumwolle
α-Naphtylaminsulfos. L		D. R.-P. Nr. 28 753		blau	unlöslich
β-Naphtylamin-α-sulfosäure		D. R.-P. Nr. 28 753	gelb		sehr lichtunecht
β-Naphtylaminsulfosäure Br		D. R.-P. Nr. 28 753	roth		unlöslich
β-Naphtylamin-γ-sulfosäure		D. R.-P. Nr. 28 553	roth		
β-Naphtylamin-δ-sulfosäure	Deltapurpurin G [By]	Ber. 20, 1430	roth		schwer löslich
m-Sulfanils. + Naphthions.	Kongo G R [A]	D. R.-P. Nr. 40 954	roth	blau	für Baumwolle

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
Sulfanilsäure + Phenol	Kongogelb en pâte [A]	D. R.-P. Nr. 40 954	gelb	braunroth	für Baumwolle
Naphthions. + α-Naphtolsulfosäure N W	Kongo Corinth [A]	D. R.-P. Nr. 39 096	rothviolett	blau	für Baumwolle
β-Naphtylamindisulfosäure R + β-Naphtylamin	Brillantkongo G [A]	D. R.-P. Nr. 41 095	gelbroth	blau	für Baumwolle

Diazotirte Base: Kumidin.

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
Phenol			gelb	orange	unlöslich
Resorcin		Ber. 17, 131, 882; D. R.-P. Nr. 18 861		gelbbraun	rothe Nadeln Sch. 200°
α-Naphtol		Ber. 16, 2859			
β-Naphtol		Ber. 16, 2859; D. R.-P. Nr. 29 067		kirschroth	unlöslich
α-Naphtolsulfosäure N W			gelbroth	fuchsinroth	für Wolle
β-Naphtolsulfosäure S		D. R.-P. Nr. 22 265	roth	kirschroth	für Wolle
β-Naphtoldisulfosäure R	Ponceau 3 R [A]	D. R.-P. Nr. 3229, 22 265	dunkelroth	kirschroth	für Wolle
m-Phenylendiamin			braungelb	braun	schwer löslich
Kumidin		Ber. 18, 1147			
Naphthionsäure			gelb	kirschroth	für Wolle

Diazotirte Base: Diamidoazobenzol.

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
α-Naphtolsulfosäure NW		D. R.-P. Nr. 40740	röthlich-violett	blau	für Baumwolle
β-Naphtoldisulfosäure R		D. R.-P. Nr. 40740	graublau	blau	für Baumwolle
Naphthionsäure		D. R.-P. Nr. 40740	bräunlich-violett	blaugrün	für Baumwolle

Diazotirte Base: Diamidostilbendisulfosäure.

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
Phenol	Brillantgelb [L]	D. R.-P. Nr. 38735	gelb	rothviolett	für Baumwolle
Salicylsäure	Hessisch Gelb [L]	D. R.-P. Nr. 38735	gelb	rothviolett	für Baumwolle
α-Naphtylamin		D. R.-P. Nr. 38735	violett	blauviolett	für Baumwolle
β-Naphtylamin	Hessisch Purpur N [L]	D. R.-P. Nr. 38735	blauroth	blau	für Baumwolle
Naphthionsäure		D. R.-P. Nr. 38735	bläulichroth	rothviolett	für Baumwolle
β-Naphtylaminsulfosäure Br	Hessisch Purpur B [L]	D. R.-P. Nr. 38735	bläulichroth	blau	für Baumwolle
Resorcin		D. R.-P. Nr. 38735	röthlich		für Baumwolle
α-Naphtol	Hessisch Violett [L]		violett	blau	für Baumwolle
β-Naphtol			violett	violett	
α-Naphtoldisulfosäure Sch			grauviolett	blau	
β-Naphtolsulfosäure S			röthlich-violett	violett	

Diazotirte Base: Dianisidin.

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
α-Naphtolsulfosäure N W	Benzazurin G [By]	D. R.-P. Nr. 38 802	blau	blau	für Baumwolle
β-Naphtolsulfosäure S		D. R.-P. Nr. 38 802	blau	blau	für Baumwolle
β-Naphtolsulfosäure B	Heliotrop	D. R.-P. Nr. 38 802	violettroth	violett	für Baumwolle
β-Naphtoldisulfosäure R			blau	blau	für Baumwolle
β-Naphtoldisulfosäure G			röthlich	violett	für Baumwolle
Salicylsäure		D. R.-P. Nr. 38 802	orange		
Naphthionsäure		D. R.-P. Nr. 38 802	bläulichroth	blau	für Baumwolle
β-Naphtylaminsulfosäure Br	Rosazurin [By]	D. R.-P. Nr. 38 802	bläulichroth	blau	für Baumwolle
1 Mol. Naphthionsäure + 1 Mol. α-Naphtolsulfosäure N W	Azoviolett [By]	D. R.-P. Nr. 40 247	violett	blau	für Baumwolle

Diazotirte Base: Dichloramidophenol.

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung
β-Naphtol und Behandeln mit $NaHSO_3$	Azarin S [M]	D. R.-P. Nr. 29 067	roth	fuchsinroth	für Baumwolle

Diazotirte Base: α-Naphtylamin.

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
Phenol				violett, mit Wasser fuchsinroth	unlöslich
Resorcin		Ber. 15, 28 D. R.-P. Nr. 18 861		karmoisinroth	scharlachrothe Nadeln Sch. 200°
α-Naphtol	Sudanbraun [A]	Ber. 12, 1364; 16, 2859		blau	karmoisinrothes Pulver für Lacke
β-Naphtol		Ber. 12, 1364; 16, 2859 D. R.-P. Nr. 29 067	rothbraun	blauviolett	
α-Naphtolsulfosäure N W		D. R.-P. Nr. 5411, 26 012	braunroth	blau	für Wolle
β-Naphtolsulfosäure S		D. R.-P. Nr. 5411	braunroth	violett	für Wolle
β-Naphtolsulfosäure B		D. R.-P. Nr. 18 027	orange	blauviolett	für Wolle
α-Naphtoldisulfosäure Sch	Buffalo Rubin [Sch]	D. R.-P. Nr. 40 571	fuchsinroth	blau	für Wolle
α-Naphtoldisulfosäure L V		D. R.-P. Nr. 32 291	rothviolett		für Wolle
β-Naphtoldisulfosäure R	Bordeaux B [A] Echtroth B [B]	D. R.-P. Nr. 3229	bordeauxroth	blau	für Wolle
β-Naphtoldisulfosäure G	Krystallponceau 6 R [C] Neukoccin R [A]	D. R.-P. Nr. 3229, 36 491	gelblichroth	violett	für Wolle
Salicylsäure		Ber. 14, 262			
α-Naphtylamin	(Amidoazonaphtalin)	Jahresb. 1856, 608; 1863, 431; Ber. 7, 1291		blaugrün	rothe Nadeln Sch. 180°
Naphthionsäure	Orseillebraun [By]		braunroth	blau	für Wolle
β-Naphtylaminsulfosäure Br			braungelb	blau	

Diazotirte Base: β-Naphtylamin.

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
α-Naphtol		Ber. 16, 2859		violett	
β-Naphtol	Karmin-naphte [D & H]	Ber. 16, 2859		fuchsinroth	für Lacke
α-Naphtol-sulfosäure N W		D. R.-P. Nr. 26 012	braunroth	violett	für Wolle
β-Naphtol-sulfosäure S		P. A. O. Nr. 207	gelbroth	fuchsinroth	für Wolle
β-Naphtol-sulfosäure B		D. R.-P. Nr. 18 027	orange	fuchsinroth	
α-Naphtol-disulfosäure Sch		D. R.-P. Nr. 40 571	bläulichroth	violett	
β-Naphtol-disulfosäure R		P. A. O. Nr. 207	bläulichroth	rothviolett	
β-Naphtol-disulfosäure G			braungelb	rothviolett	
m-Phenylen-diamin		Ber. 16, 2031 Anm.			hellgelbe Blättchen
β-Naphtyl-amin	(β-Amido-azo-naphtalin)	Ber. 18, 2422		blau	rothgelbe Nadeln Sch. 149°
Naphthion-säure			braungelb	violett	für Wolle
β-Naphtyl-amin-sulfosäure Br			gelbbraun	violett	für Wolle

Diazotirte Base: α-Naphtylaminsulfosäure (Naphthionsäure).

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
Resorcin	Echtbraun [By]	Ber. 13, 1994 D. R.-P. Nr. 18861	gelb resp. braun	gelbroth resp. violett	für Wolle
α-Naphtol	Echtbraun [B]	D. R.-P. Nr. 5411	braun	blau	für Wolle
β-Naphtol	Echtroth A [B] Roccellin	D. R.-P. Nr. 5411 Ber. 11, 2199; 12, 1364	dunkelroth	violett	für Wolle
α-Naphtolsulfosäure N W	Azorubin S [A] Echtroth C [B]	D. R.-P. Nr. 5411, 26012	blauroth	violett	für Wolle
α-Naphtolsulfosäure C			blauroth	blauviolett	
α-Naphtoldisulfosäure Sch		D. R.-P. Nr. 40571			
α-Naphtoldisulfosäure L V		D. R.-P. Nr. 32291			
β-Naphtolsulfosäure S	Echtroth E [B] Echtroth [A]	D. R.-P. Nr. 5411	karmoisinroth		für Wolle
β-Naphtolsulfosäure B	Kroceïnscharlach 3 Bx [By]	D. R.-P. Nr. 20402	scharlachroth	fuchsinroth	für Wolle
β-Naphtoldisulfosäure R	Bordeaux S [A] Echtroth D [B] Amaranth [M]	D. R.-P. Nr. 5411	bordeauxroth	violett	für Wolle
β-Naphtoldisulfosäure G	Neukoccin [A] Brillantponc. 4 R [C]	D. R.-P. Nr. 3229	gelbroth	fuchsinroth	für Wolle
β-Naphtoltrisulfosäure	Ponceau 6 R [M]	D. R.-P. Nr. 22038	bläulichroth	violett	
Diphenylamin			rothgelb	blauviolett	für Wolle
α-Naphtylamin		Ber. 16, 1121	braunroth	blau	für Wolle
β-Naphtylamin		Ber. 16, 1121			
Naphthionsäure		Ber. 16, 1121	roth	rothviolett	für Wolle
β-Naphtylaminsulfos. Br			roth	rothviolett	für Wolle
Chrysoïdin	Säurebraun R [A]	D. R.-P. Nr. 22714	braun	schmutzig olivefarben	für Wolle

Diazotirte Base: β-Naphtylaminsulfosäure Br.

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
Resorcin		D. R.-P. Nr. 22 547	braungelb	rothbraun	
α-Naphtol	Echtbraun 3 B [A]	D. R.-P. Nr. 22 547	braun	blau, mit Wasser roth-violetter Niederschlag	für Wolle
β-Naphtol	Doppel-brillant-scharlach G [A]	D. R.-P. Nr. 22 547	gelbroth	fuchsinroth	
α-Naphtol-sulfosäure N W	Doppel-scharlach extra S [A]	D. R.-P. Nr. 22 547	roth	fuchsinroth	
β-Naphtol-sulfosäure S		D. R.-P. Nr. 22 547	orangeroth	kirschroth	
β-Naphtol-sulfosäure B		D. R.-P. Nr. 22 547	orangegelb	kirschroth	
β-Naphtol-disulfosäure R		D. R.-P. Nr. 22 547	orangeroth	kirschroth	
β-Naphtol-disulfosäure G		D. R.-P. Nr. 22 547	orangegelb	kirschroth	
Dimethyl-anilin			bräunlich-gelb	röthlich-braun	
Diphenyl-amin			gelb	violett	
α-Naphtyl-amin			braun	violett	
Naphthion-säure			gelbroth	fuchsinroth	
β-Naphtyl-aminsulfo-säure Br			gelbbraun		

Diazotirte Base: β-Naphtylamin-γ-sulfosäure.

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
α-Naphtol			rothbraun	violett	für Wolle
β-Naphtol			gelbroth	fuchsinroth	für Wolle
α-Naphtol-sulfosäure N W	Pyrotin [D]		roth	fuchsinroth	für Wolle
α-Naphtol-sulfosäure C			blauroth	fuchsinroth	für Wolle
β-Naphtol-sulfosäure S			gelbroth	kirschroth	für Wolle
β-Naphtol-sulfosäure B			orange	kirschroth	für Wolle
α-Naphtol-disulfosäure Sch			blauroth	fuchsinroth	für Wolle
β-Naphtol-disulfosäure R			roth	fuchsinroth	für Wolle

Diazotirte Base: Naphtylendiamin aus Dinitro-naphtalin (Sch. 212°).

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
Salicylsäure		D. R.-P. Nr. 39 954	gelb	violett	für Baumwolle
α-Naphtol-sulfosäure N W		D. R.-P. Nr. 39 954	violett	blau	für Baumwolle
β-Naphtol-sulfosäure S		D. R.-P. Nr. 39 954	violett	blau	für Baumwolle
Naphthion-säure		D. R.-P. Nr. 39 954	roth	blau	für Baumwolle
β-Naphtyl-aminsulfo-säure Br		D. R.-P. Nr. 39 954	roth	blau	für Baumwolle

Diazotirte Base: m-Nitranilin.

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
β-Naphtol-disulfosäure R	Orange III [P]	D. R.-P. Nr. 6715	orange	orange	
Dimethyl-anilin		Ber. 17, 256; 19, 1954, 2684			
m-Phenylen-diamin	Azophosphin [L]	D. R.-P. Nr. 37 021			
β-Naphtyl-amin		Ber. 18, 797			
Naphthion-säure			rothgelb	kirschroth	
β-Naphtyl-amin-sulfosäure Br			gelb	kirschroth	

Diazotirte Base: p-Nitranilin.

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
Phenol		Ber. 18, Ref. 627	gelb		Sch. 183 bis 184°
Resorcin		Ber. 18, Ref. 627			ziegelrothes Pulver
β-Naphtol-sulfosäure S			orange	orangeroth	
β-Naphtol-sulfosäure B			orange	orange	
β-Naphtol-disulfosäure R		D. R.-P. Nr. 6715	rothorange	kirschroth	
Dimethyl-anilin		Ber. 17, 256			
Diphenyl-amin		J. 1883, 783		violett	Sch. 151°
α-Naphtyl-amin		J. 1883, 778		violett	braune Nadeln Sch. 252°

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
β-Naphtylamin		Ber. 18, 797		violett	goldglänzend. Nadeln Sch. 180°
Naphthionsäure	Orseille-ersatz [P] [A]	D. R.-P. Nr. 6715	braunroth	fuchsinroth	für Wolle
β-Naphtylaminsulfosäure Br		D. R.-P. Nr. 36 757	orseilleroth		
β-Naphtylamin-δ-sulfosäure			braunroth	kirschroth	
β-Naphtylamindisulfosäure R			braunroth	fuchsinroth	

Diazotirte Base: m-Phenylendiamin.

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
m-Phenylendiamin	Bismarckbraun	Zeitschrift, N. F. 3, 278	braun	braun	für Baumwolle

Diazotirte Base: p-Phenylendiamin.

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
β-Naphtolsulfosäure S		P. A. B. Nr. 7434	braun	rothbraun	
β-Naphtolsulfosäure B			braun	braun	
β-Naphtoldisulfosäure R		Ber. 17, 344, 462, 608, 878, 1350	violett	grün	
Salicylsäure		P. A. B. Nr. 7434	röthlichgelb		
Dimethylanilin				braun	unlöslich
Diphenylamin		J. 1883, 784			Sch. 90 bis 91°
m-Phenylendiamin		D. R.-P. Nr. 32 502			
α-Naphtylamin		J. 1883, 779		roth	Sch. 159 bis 160°
Naphthionsäure			violett	violett	für Baumwolle
β-Naphtylaminsulfosäure Br			braun	fuchsinroth	auf Wolle

Diazotirte Base: Safranin.

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
Phenol			rothviolett	blaugrün, mit H_2O erst blau, dann bräunlich	
Resorcin			violett	grün, mit Wasser erst blau, dann roth	
α-Naphtol		D. R.-P. Nr. 38310	blau	braun, mit H_2O grün, blau, violett	
β-Naphtol		D. R.-P. Nr. 38310	blau	schmutzig-grün, mit H_2O blau	
α-Naphtol-sulfosäure		D. R.-P. Nr. 38310	grauviolett		
β-Naphtol-sulfosäure S		D. R.-P. Nr. 38310	violett	grün, mit H_2O blau, dann violett	
β-Naphtol-disulfosäure R		D. R.-P. Nr. 38310	violett	grün, mit H_2O blau, dann violett	
β-Naphtol-disulfosäure G		D. R.-P. Nr. 38310	grauviolett	grün, mit H_2O violett	
Anilin			braun	grün, mit H_2O violett, dann roth	
Xylidin			braunviolett	gelbgrün, mit H_2O violett, dann roth	
Kumidin			braunroth	grün	
Dimethyl-anilin			braunviolett	grün	
α-Naphtyl-amin			blauviolett	grünlich-braun	
β-Naphtyl-amin			blaugrün		
Naphthion-säure			rothviolett	grün	
β-Naphtyl-aminsulfo-säure Br			blau		

Diazotirte Base: m-Sulfanilsäure.

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
Phenol		Ber. 11, 2193	gelb		für Wolle
Resorcin		Ber. 11, 2196	gelb		Nadeln
α-Naphtol	Metanilorange I [Bi]	Ber. 11, 2197	orange		schwarzgrüne Blättchen
β-Naphtol	Metanilorange II [Bi]	Ber. 11, 2197	orange		feine Nadeln
Diphenylamin	Metanilgelb [A, O, B]	Oest.-ung. Pat. 3, 208	gelb	violett	für Wolle
Naphthionsäure			rothgelb	fuchsinroth	

Diazotirte Base: p-Sulfanilsäure.

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
Phenol	(Tropäolin Y)	Ber. 11, 2192; 12, 259	gelb	braungelb	gelbrothe Prismen
Kresol		Ber. 17, 355, 365	orangegelb		
Resorcin	Resorcingelb [A] Tropäolin O, R Chrysoïn, Chryseolin Gelb T [Bi]	Ber. 11, 2195; 16, 1332	orangegelb	gelb	
α-Naphtol	Tropäolin 000, Nr. 1, Orange I, α-Naphtolorange	Ber. 11, 1944, 2198; 14, 1796 Ann. 211, 61	orange	fuchsinroth	durch Alkalien roth
β-Naphtol	Mandarin G [A] Tropäolin 000, Nr. 2, Orange II	Ber. 10, 1378; 11, 2198; 13, 268	orange	fuchsinroth	durch Alkalien nicht verändert
α-Naphtolsulfosäure N W			orange	kirschroth	
α-Naphtolsulfosäure C		Monit. 1884, 335	ponceauroth		
β-Naphtolsulfosäure S		Ber. 11, 2198	orange	orange	

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
β-Naphtol-sulfosäure B			orange	orange	
β-Naphtol-disulfosäure R		Ber. 13, 942, 1994	orange	orange	
α-Naphtol-orange	Echtbraun G [A] Säurebraun N [B]		braun	violett	für Wolle
Salicylsäure		Ber. 11, 2196; 13, 716			
Dimethyl-anilin	Methyl-orange, Orange III, Tropäolin D	Ber. 10, 528; 17, 1491	orange	gelbbraun	
Diäthyl-anilin			orange	gelbbraun	
Diphenyl-amin	Säuregelb D [A] Diphenyl-amin-orange, Orange IV, N, Tropäolin 00	Ber. 11, 460; 12, 262	orangegelb	violett	für Wolle
Diphenyl-amin, dann schwach nitriren	Kurkumeïn [A] Neugelb		orangegelb	rothviolett	für Wolle
Diphenyl-amin, dann stark nitriren	Azosäure-gelb [A] Azogelb [M] Azoflavin S [B]		gelb	fuchsinroth	für Wolle
m-Phenylen-diamin		Ber. 15, 2195	braun	braun	
α-Naphtyl-amin	(Orseille-braun)	Ber. 12, 427; 15, 2190	rothbraun	violett	für Wolle
β-Naphtyl-amin		Ber. 15, 2191			gelbrothe Nadeln
Naphthion-säure		Ber. 15, 2194	gelbroth	fuchsinroth	
β-Naphtyl-aminsulfo-säure Br			braungelb	kirschroth	

Diazotirte Base: o-Tolidin.

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
Resorcin		P. A. O. Nr. 827	rothbraun	violett	für Baumwolle
α-Naphtolsulfosäure N W	Azoblau [By]	D. R.-P. Nr. 35 341	violettblau	blau	für Baumwolle
β-Naphtolsulfosäure S			grauviolett	violett	
β-Naphtolsulfosäure B			rothviolett	violett	
β-Naphtoldisulfosäure R			grauviolett	blau	
β-Naphtoldisulfosäure G			rothviolett	violett	
Salicylsäure	Chrysamin R	D. R.-P. Nr. 31 658	gelb	violett	für Baumwolle
m-Phenylendiamin		P. A. O. Nr. 881			
α-Naphtylamin		D. R.-P. Nr. 35 615	unlöslich		
β-Naphtylamin		D. R.-P. Nr. 35 615	unlöslich		
Naphthionsäure	Benzopurpurin 4 B [By]	D. R.-P. Nr. 35 615	roth	blau	für Baumwolle
β-Naphtylaminsulfosäure Br	Benzopurpurin B [By]	D. R.-P. Nr. 35 615	roth	blau	für Baumwolle
β-Naphtylamin-α-sulfosäure			gelb		ist eine Diazoamidoverbindung
1 Mol. Naphthionsäure + 1 Mol. Resorcin	Kongo 4 R [A]	D. R.-P. Nr. 39 096	roth	blau	
1 Mol. Naphthionsäure + 1 Mol. α-Naphtolsulfosäure N W	Kongo-Korinth B [A]	D. R.-P. Nr. 39 096	rothviolett	blau	für Baumwolle

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
β-Naphtyl-amin-δ-sulfosäure	Delta-purpurin 5 B [By]	Ber. 20, 1430	roth		für Baumwolle
1 Mol. β-Naphtyl-amindisulfosäure R + 1 Mol. β-Naphtyl-aminsulfosäure Br	Brillant-kongo R [A]	D. R.-P. Nr. 41 095	roth	blau	für Baumwolle
Aethylirte β-Naphtyl-amin-δ-sulfosäure	Rosazurin B [By]		bläulichroth	blau	für Baumwolle
Aethylirte β-Naphtyl-amin-δ-sulfosäure + δ-Säure	Rosazurin G [By]		bläulichroth	blau	für Baumwolle

Diazotirte Base: o-Toluidin.

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
Resorcin		Ber. 20, 1579			Sch. 178°
β-Naphtol		Ber. 19, 2490; 20, 1580			tiefrothe Blättchen Sch. 131°
α-Naphtol-sulfosäure C	Kochenille-scharlach 2 R [Sch]	Monit. 1884, 335	roth	fuchsinroth, mit Wasser rothe Flocken	für Wolle
β-Naphtol-sulfosäure S	Orange G T [By]		orange	fuchsinroth	
β-Naphtol-sulfosäure B		D. R.-P. Nr. 18 027	orange	orange	
β-Naphtoldi-sulfosäure R		D. R.-P. Nr. 3229	orange	orange	
o-Toluidin	(Amidoazo-toluol)			blaugrün	für Azo-farbstoffe
o-Toluidin, dann sulfurirt	Echtgelb R Säuregelb R	D. R.-P. Nr. 4186	gelb (röther als Säuregelb)	gelbbraun	für Wolle

Diazotirte Base: p-Toluidin.

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
Kresol		Ber. 17, 354			gelbe Täfelchen Sch. 113°
Resorcin		Ber. 15, 26, 2821			Sch. 187°
β-Naphtol		D. R.-P. Nr. 29 067 Ber. 19, 2490			Sch. 134 bis 135°
β-Naphtol-sulfosäure S	Scharlach G T [B]		orange	orange	
β-Naphtol-sulfosäure B			orange	orange	
β-Naphtol-disulfosäure R	Ponceau R T [B]		rothgelb	kirschroth	
Dimethyl-anilin		Ber. 17, 1492			goldgelbe Blättchen Sch. 168°
Diphenyl-amin		Ber. 17, 75		grün	gelbe Blättchen Sch. 110°
m-Phenylen-diamin		Ber. 14, 392			
α-Naphtyl-amin		Ber. 12, 229			rothe Blättchen Sch. 145°
o-Toluidin		Ber. 17, 78			
m-Toluidin		Ber. 10, 1156			
p-Toluidin		Ber. 17, 78			

Diazotirte Base: Toluidinsulfosäure.

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
Phenol			gelb		für Wolle
Kresol		Ber. 17, 358, 366	gelb		für Wolle
α-Naphtol		E. P. Nr. 4491/1878	ponceauroth		für Wolle
β-Naphtol	Orange T [K] Orange R [Bi] Mandarin G R [A]	E. P. Nr. 4491/1878	röthlich-orange	fuchsinroth	für Wolle
Dimethyl-anilin		Ber. 17, 1493	orange		für Wolle
Diphenyl-amin	Säuregelb 00 Brillantgelb [B] Orange N [P]	E. P. Nr. 4491/1878	gelb	gelbgrün	für Wolle
m-Phenylen-diamin		E. P. Nr. 4491/1878	braungelb		für Wolle
Chrysoïdin		P. R. Nr. 22714	braungelb		für Wolle

Diazotirte Base: Xylidin.

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
Phenol				braunroth	unlöslich
Resorcin		Ber. 15, 27		braungelb	rothe Nadeln unlöslich
β-Naphtol	Sudan II [A]	P. R. Nr. 29067		fuchsinroth	für Lacke
α-Naphtol-sulfosäure N W	Azokoccin 2 R [A]	D. R.-P. Nr. 26012	roth	fuchsinroth	schwer löslich für Wolldruck
α-Naphtol-sulfosäure C	Kochenille-scharlach 4 R [Sch.]	Monit. 1884, 335	roth	fuchsinroth	für Wolle

Kombination mit:	Technische Bezeichnung	Literatur	Nüance	Reakt. mit konc. H_2SO_4	Bemerkung.
β-Naphtol-sulfosäure S	Scharlach G R [A] Scharlach R [By]	Ber. 16, 2864	rothorange	kirschroth	für Wolle und Lack-farben
β-Naphtol-sulfosäure B		Ber. 17, 461	gelborange	kirschroth	
β-Naphtol-sulfosäure F			gelbroth	fuchsinroth	
α-Naphtol-disulfosäure Sch	Woll-scharlach R [Sch]	D. R.-P. Nr. 40571	gelbroth	kirschroth, mit H_2O rothe Lösung	für Wolle
β-Naphtol-disulfosäure R	Ponceau 2 R [A]	D. R.-P. Nr. 3229 Ber. 12, 144	gelbroth	kirschroth	für Wolle
β-Naphtol-disulfosäure G	Ponceau G [B]				
Diphenyl-amin		Ber. 17, 75			gold-glänzende Schuppen Sch. 143°
β-Naphtyl-aminsulfo-säure Br			braungelb	fuchsinroth	
Xylidin	(Amidoazo-xylol)	Ber. 13, 470		blaugrün	
Resorcingelb	Resorcin-braun [A]	D. R.-P. Nr. 18861	braun	braun	für Wolle

Sechsundzwanzigstes Kapitel.

Monoazofarbstoffe. — Amidoazobenzol. — Dimethylamidoazobenzol. — Amidoazotoluole. — Amidoazoxylole. — Amidoazonaphtalin. — Chrysoïdin. — Bismarckbraun. — Säuregelb G. — Säuregelb R. — Dimethylanilinorange. — Metanilgelb. — Diphenylaminorange. — Kurkumeïn und Azosäuregelb. — Brillantgelb. — Luteolin. — Gelb seifenecht. — Orseilleersatz. — Orseillebraun.

Monoazofarbstoffe.

Die Monoazofarbstoffe enthalten die Azogruppe —N═N— nur einmal. Sie entstehen bei der Einwirkung von Diazoverbindungen oder deren Sulfosäuren auf Phenole oder Amine oder deren Sulfosäuren.

Die im Folgenden beschriebenen Monoazofarbstoffe sind eingetheilt in:

1. Amidoazoverbindungen,
2. Sulfosäuren der Amidoazoverbindungen,
3. Oxyazoverbindungen,
4. Sulfosäuren der Oxyazoverbindungen.

1. Amidoazoverbindungen.

Amidoazobenzol: $C_{12}H_{11}N_3 = C_6H_4\begin{cases}[4]NH_2\\ [1]N{=}N.C_6H_5\end{cases}$.

Von den drei der Theorie nach möglichen Monoamidoazobenzolen ist bisher nur die Paraverbindung dargestellt worden, deren salzsaures oder oxalsaures Salz auch früher unter dem Namen *Anilingelb* — und zwar zuerst von Simpson, Maule und Nicholson — in den Handel gebracht wurde. Mène[1]) hatte die Substanz zuerst 1861 durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin erhalten. Im folgenden Jahre beobachtete Griess[2]) ihre Bildung bei der Einwirkung von salpetersaurem Silber auf Diazoamidobenzol in alkoholischer

---

[1]) Jahresber. 1861, 496; J. pr. Ch. (1861) 82, 462. — [2]) Ann. (1862) 121, 262; Anm.

Lösung. C. A. Martius und P. Griess[1]) wiesen dann später nach, dass beim Einleiten von salpetriger Säure in eine kalte alkoholische Lösung von Anilin Diazoamidobenzol: $C_6H_5.N{=}N.NH.C_6H_5$, gebildet wird, während bei Anwendung einer schwach erwärmten Lösung das isomere Amidoazobenzol (auch Amidodiphenylimid genannt): $C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.NH_2$, entsteht. Kekulé[2]) zeigte hierauf, dass die Bildung des Amidoazobenzols in der Weise zu interpretiren ist, dass das anfänglich entstandene Diazoamidobenzol: $C_6H_5.N{=}N.NH.C_6H_5$, bei Gegenwart von salzsaurem Anilin in das isomere Amidoazobenzol: $C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.NH_2$, übergeht. Hierbei „wird der im Diazoamidobenzol vorhandene, durch Vermittelung des Stickstoffs gebundene Anilinrest: $NH.C_6H_5$, durch das eintretende Anilinsalz verdrängt; ein gleich zusammengesetzter Anilinrest tritt jetzt durch Vermittelung des Kohlenstoffs mit den zwei vereinigten Stickstoffatomen in Bindung. Zur Umwandlung des Diazoamidobenzols in das isomere Amidoazobenzol ist also die Anwesenheit eines Anilinsalzes nöthig; aber es wird stets eine dem verbrauchten Anilinsalz gleich grosse Menge in Freiheit gesetzt, und es erklärt sich so, dass eine kleine Menge von Anilinsalz eine grosse Menge von Diazoamidobenzol in das isomere Amidoazobenzol umzuwandeln im Stande ist".

R. J. Friswell und A. G. Green[3]) führen die Umwandlung des Diazoamidobenzols in das Amidoazobenzol lediglich darauf zurück, dass das erstere durch Salzsäure in Diazobenzol und Anilin gespalten wird, und dass diese beiden Komponenten alsdann unter veränderten Umständen (höhere Temperatur, Gegenwart von Salzsäure) zu Amidoazobenzol zusammentreten.

Auf der Umwandlung des Diazoamidobenzols beruht die Darstellung des letzteren im Grossen. Bereits in dem englischen Patent Nr. 3307, welches im Jahre 1863 ertheilt wurde, führen Dale und Caro[4]) die jetzt übliche Darstellungsmethode an, welche darauf beruht, dass Diazoamidobenzol in einer Lösung von Anilin bei erhöhter Temperatur (30 bis 40°) mit salzsaurem Anilin in Reaktion gebracht wird. Genauere Angaben finden sich in einem deutschen Patent von Grässler[5]) und in einer Arbeit von Städel und Bauer[6]). Dieselben werden unten mitgetheilt.

Von Schiff[7]) wurde das Amidoazobenzol auch durch Erhitzen von *Anilin* mit Antimonsäure oder zinnsaurem Natrium dargestellt.

---

[1]) Zeitschr. (1866) N. F. 2, 132. — [2]) Zeitschr. (1866) N. F. 2, 689. Lehrbuch 2, 698. — [3]) Ber. (1886) 19, 2034. — [4]) Neues Handwörterbuch 3, 793. — [5]) D. R.-P. Nr. 4186 vom 12. Mai 1878. — [6]) Ber. (1886) 19, 1952. — [7]) Ann. (1863) 127, 346.

Kekulé[1]) erhielt es bei der Einwirkung von Bromdampf auf Anilin neben Bromsubstitutionsprodukten des Anilins. G. Schmidt[2]) gewann es durch Reduktion von Nitroazoxybenzol (neben Amidoazoxybenzol) oder von Nitroazobenzol (neben einem anderen Körper, wahrscheinlich Amidohydrazobenzol) mit Schwefelammonium und durch Destillation von Amidoazoxybenzol (neben Anilin).

Darstellung. W. Städel und H. Bauer[3]) geben folgende Methode, welche mit dem im Fabrikbetriebe üblichen Verfahren nahezu übereinstimmt. 1 Molekül salzsaures Anilin wird in etwa 5 bis 6 Molekülen Anilin gelöst und hierauf bei einer Temperatur zwischen 30 bis 40° mit einer koncentrirten Lösung von etwas weniger als 1 Molekül Natriumnitrit versetzt, die Masse alsdann noch etwa 1 bis 2 Stunden bei einer Temperatur von 40°, dann etwa 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, hierauf mit einer zur Bindung des Amidoazobenzols und überschüssigen Anilins ausreichenden Menge starker Salzsäure versetzt. Die nicht über 70° warm gewordene Flüssigkeit scheidet beim Erkalten die nahezu theoretische Menge reinen Amidoazobenzolchlorhydrats ab.

Das Amidoazobenzol ist kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol oder Aether löslich und bildet aus Alkohol rothgelbe rhombische Nadeln oder Prismen, die bei 127,4° schmelzen und höher erhitzt unzersetzt destilliren. Von Zinn oder Zinkstaub und Salzsäure wird das Amidoazobenzol in ein Gemenge von Anilin und Para-phenylendiamin verwandelt. Bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure geht es in Chinon über. Salpetrige Säure verwandelt Amidoazobenzol in eine Diazoverbindung (Kekulé), welche sich gegen Wasser, Alkohol, Phenole, Amine, Jodwasserstoff etc. analog wie Diazobenzol verhält; z. B. entsteht beim Kochen mit Alkohol Azobenzol, mit Anilin wird ein Amidoazokörper:

$$C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.N = N.C_6H_4.NH_2,$$

gebildet, welcher wieder eine Diazoverbindung liefert. Von den aus der Diazoverbindung des Amidoazobenzols mit Phenolen, resp. dessen Sulfosäuren entstehenden Farbstoffen (Tetrazofarbstoffen) werden einige (z. B. Biebricher Scharlach) in der Färberei benutzt.

Koncentrirte Schwefelsäure oder Salzsäure löst das Amidoazobenzol mit brauner Farbe auf; auf Zusatz von Wasser entsteht eine rothe Lösung. Von rauchender Schwefelsäure wird es in eine Mono- und eine Disulfosäure (Säuregelb) umgewandelt, welche direkt in der Färberei oder zur Darstellung von Azofarbstoffen verwendet werden. Rauchende Salpetersäure löst das Amidoazobenzol mit rother Farbe auf. Beim Stehen wird die Lösung gelb unter Bildung

---

[1]) Zeitschr. (1866) N. F. 2, 689. — [2]) Inaug.-Dissert. Göttingen 1872; vergl. Janovsky u. L. Erb, Ber. (1885) 18, 1135. — [3]) Ber. (1884) 19, 1954.

eines Nitrokörpers, welcher auf Zusatz von Wasser in gelbbraunen Flocken sich abscheidet. Essigsäureanhydrid verwandelt das Amidoazobenzol in das bei 143° schmelzende Acetyl-amido-azobenzol [1]). Wird Amidoazobenzol längere Zeit mit Salzsäure gekocht, so entstehen gechlorte Hydrochinone, Anilin, Ammoniak und p-Phenylendiamin [2]). Durch Jodmethyl oder Jodäthyl werden Methyl- und Aethylderivate des Amidoazobenzols gebildet.

Anilin und Amidoazobenzol wirken selbst beim Erhitzen des Gemenges beider Substanzen auf 200° nicht auf einander ein. Salzsaures Amidoazobenzol liefert mit Anilin bereits bei 160° Indulin. Ein ähnlicher Farbstoff wird mit Phenol gebildet [3]).

Salze. Das Amidoazobenzol ist eine sehr schwache, einsäurige Base, deren in Lösung meist roth, in festem Zustande stahlblau gefärbte Salze durch Wasser leicht Zersetzung erleiden, aus sauren Lösungen jedoch umkrystallisirt werden können. Das Nitrat: $C_{12}H_{11}N_3.HNO_3$, ist die löslichste Verbindung, das Sulfat und das Oxalat sind kaum in siedendem Alkohol löslich. Das Chlorhydrat: $C_{12}H_{12}N_3Cl$, ist wenig in kaltem Wasser, leichter in Alkohol löslich; aus der schwach angesäuerten, kochend gesättigten Lösung bildet es beim langsamen Erkalten ziemlich lange, blauviolette, glänzende Nadeln.

Verwendung. Das Amidoazobenzol wurde früher eine kurze Zeit als gelber Farbstoff (Anilingelb) benutzt. Da seine Salze jedoch in wässeriger Lösung Zersetzung erleiden und die freie Base schon bei gewöhnlicher, leichter bei erhöhter Temperatur (z. B. beim Dämpfen der damit bedruckten oder gefärbten Zeuge) sich verflüchtigt, so wird es heute in der Färberei nicht mehr angewendet. Dagegen dient es in grossen Massen zur Darstellung von Sulfosäuren (Echtgelb) Disazofarbstoffen und Indulinen.

Dimethylamidoazobenzol: $C_6H_4\begin{cases}[1]N{=}N.C_6H_5\\ [4]N(CH_3)_2\end{cases}$,

wird nach Griess [4]) bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Dimethylanilin erhalten.

Die Base krystallisirt aus Alkohol in gelben, bei 115° schmelzenden Blättchen, welche in kleinen Mengen ohne Zersetzung destillirt werden können. Das salzsaure Salz bildet purpurrothe haarfeine Nadeln.

Die Base findet bisweilen zum Färben von Nahrungsmitteln, namentlich Butter, Anwendung.

---

[1]) G. Schultz, Ber. (1884) 17, 463; vergl. ibid. (1884) 17, 1400. — [2]) Ber. (1884) 17, 395. — [3]) Ber. (1882) 15, 2830; D. R.-P. Nr. 18 360. — [4]) Ber. (1877) 10, 528; über das Spektrum vergl. Landauer, Ber. (1881) 14, 393.

Durch Sulfuriren mit 20 Thln. rauchender Schwefelsäure von 30 Proc. Anhydridgehalt geht sie nach R. Möhlau[1]) bei gewöhnlicher Temperatur in die Säure des Methylorange über.

m-Nitrodimethylamidoazobenzol[2]): $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[3]NO_2\\ [1]N\end{matrix}\right.$ $\Vert$ $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]N\\ [4]N(CH_3)_2\end{matrix}\right.$,

bildet bei 159 bis 160° schmelzende Blättchen.

p-Toluidin-azo-anilin: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[4]CH_3\\ [1]N{=}N[1]\\ NH_2[4]\end{matrix}\right\} C_6H_4$,

entsteht nach Nietzki[3]) bei der Einwirkung von p-Diazoamidotoluol auf salzsaures Anilin. Die Base krystallisirt in zolllangen, dunkelgelben Nadeln mit prachtvoll blauem Schimmer. Sie schmilzt bei 147°.

Das Chlorhydrat: $C_{13}H_{13}N_3.HCl$, bildet rosenrothe, rhombische Täfelchen mit perlmutterartigem Glanz. Das Platinsalz: $(C_{13}H_{13}N_3.HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in feinen, braunen Nadeln. Das Silbersalz: $(C_{13}H_{13}N_3)_2AgOH$, erhalten durch Versetzen einer alkoholischen Lösung der Base mit Silbernitrat, krystallisirt in goldgelben Schuppen.

p-Toluidin-azo-dimethylanilin: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]N{=}N[1]C_6H_4[4]CH_3\\ [4]N(CH_3)_2\end{matrix}\right.$,

wurde von R. Möhlau[4]) durch Einwirkung von salzsaurem p-Diazotoluol auf Dimethylanilin erhalten. Die Base ist in Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt in goldgelben, bei 168 bis 168,5° schmelzenden Blättchen, welche sich grösstentheils unzersetzt destilliren lassen.

Das Chlorhydrat und das Sulfat krystallisiren in violetten Prismen, welche von Alkohol mit fuchsinrother Farbe aufgenommen werden. Es gelang Möhlau nicht, den Körper in eine Sulfosäure umzuwandeln.

Amidoazotoluole.

Amidoazotoluol (o-Toluidin-azo-o-toluidin):

$$C_{14}H_{15}N_3 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[2]CH_3\\ [1]N{=}N[1]\\ NH_2[4]\\ CH_3[3]\end{matrix}\right\} C_6H_3,$$

entsteht nach Nietzki[5]) bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Toluidin.

[1]) Ber. (1884) 17, 1490. — [2]) Meldola, Jahresber. 1884, 822; Städel und Bauer, Ber. (1886) 19, 1954. — [3]) Ber. (1877) 10, 664. — [4]) Ber. (1884) 17, 1492. — [5]) Ber. (1877) 10, 662.

Darstellung. Bei der Bereitung des Amidoazotoluols verfährt man in ganz derselben Weise wie bei der Darstellung des Amidoazobenzols, indem man eine wässerige Lösung von salpetrigsaurem Natron in ein Gemenge von salzsaurem o-Toluidin und o-Toluidin einlaufen lässt.

Die Base ist sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und bildet gelbe, goldglänzende Blättchen oder Tafeln oder dicke, rothe Prismen mit blauem Flächenschimmer, welche bei 100° schmelzen. Von Zinn und Salzsäure oder von Zinkstaub oder Eisen und Salzsäure oder Schwefelsäure wird sie in ein Gemenge von o-Toluidin und γ-Toluylendiamin übergeführt. Wird sie mit salzsaurem Anilin und Alkohol auf 160° erhitzt, so entsteht ein rother Farbstoff, welcher in Salzsäure mit blauer Farbe löslich ist.

Das salzsaure Salz: $C_{14}H_{15}N_3.HCl$, ist ziemlich schwierig in Wasser, leichter in Alkohol löslich und bildet dünne, langgestreckte Täfelchen. Das ziemlich beständige Platindoppelsalz: $(C_{14}H_{15}N_3.HCl)_2.PtCl_4$, bildet dünne braune Täfelchen. Das schwefelsaure Salz ist in Wasser schwer löslich.

Das Amidoazotoluol dient zur Darstellung von Azofarbstoffen und Safranin.

p-Toluidin-azo-p-toluidin:

$$C_{14}H_{15}N_3 = C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} [1] CH_3 \\ [4] N = \end{matrix} \right. \left. \begin{matrix} N [3] \\ NH_2 [4] \\ CH_3 [1] \end{matrix} \right\} C_6H_3,$$

entsteht nach E. Nölting und O. N. Witt[1]) bei der Einwirkung von salzsaurem p-Toluidin auf p-Diazoamidotoluol in einer Lösung von p-Toluidin.

Darstellung. 1 Thl. p-Diazoamidotoluol wird in die fünf- bis sechsfache (nach Zincke und Lawson zwei- bis dreifache) Menge p-Toluidin, welches vorher auf dem Wasserbade geschmolzen ist, eingetragen. Hierauf setzt man auf je 1 Mol. der Diazoamidoverbindung 1 Mol. trockenes p-Toluidinchlorhydrat hinzu und erwärmt die Mischung 10 bis 12 Stunden bei 65° auf dem Wasserbade. Die Umwandlung vollzieht sich rasch und sicher. Nach Beendigung derselben versetzt man mit der zur Neutralisation der vorhandenen Salzsäure eben ausreichenden Menge Natronlauge, trennt von der Salzlauge und treibt den grössten Theil des p-Toluidins mit Wasserdampf ab. Der Rückstand erstarrt krystallinisch. Er besteht aus dem Amidoazotoluol, welches durch Krystallisation aus Alkohol leicht rein erhalten werden kann.

Das Amidoazoparatoluol (Nölting und Witt) oder o-Amidoazotoluol (Zincke und Lawson) bildet prächtig orangerothe Nadeln von grossem Glanze. Es löst sich leicht in heissem Alkohol, Essigäther und den übrigen Lösungsmitteln, sehr leicht in Benzol und schmilzt bei 118,5°.

---

1) Berl. Ber. (1884) 17, 77; vergl. Th. Zincke und A. Th. Lawson, Ber. (1886) 19, 1452.

Zum Unterschiede von den Salzen aller übrigen Amidoazoverbindungen sind die Salze des Amidoazoparatoluols nicht roth oder violett, sondern in festem Zustande blassgelb, in Lösung aber grün. Dieser Umstand ermöglicht eine rasche und sehr genaue Prüfung auf die Reinheit des Amidoazoparatoluols. Die geringste Verunreinigung nämlich mit einem anderen, rothe Salze bildenden Amidoazokörper stört die charakteristische grüne Färbung beim Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit Salzsäure.

Essigsäureanhydrid liefert das bei 157° schmelzende Acetylderivat, das in gelben verfilzten Nadeln krystallisirt. Das Benzoylderivat krystallisirt aus Alkohol in schönen, orangegelben, bei 135° schmelzenden Nadeln.

Durch Reduktionsmittel geht es glatt in p-Toluidin und o-Toluylendiamin über. Rauchende Schwefelsäure (5 Thle. von 26 Proc. Anhydrid) verwandelt es bei zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade in eine Disulfosäure, die sich auf Zusatz von wenig Wasser zu der erkalteten schwefelsauren Lösung in grauweissen Krystallnadeln abscheidet. Das Baryumsalz dieser Säure bildet ein braunrothes, krystallinisches Pulver, welches 4 Mol. Wasser enthält, die bei 110° entweichen. Diese Disulfosäure ist ein gelber Farbstoff von etwas rötherer Nüance als Echtgelb.

Durch salpetrige Säure wird das Amidoazoparatoluol und seine Sulfosäuren leicht diazotirt. Diese Diazoverbindungen [1]) geben mit β-Naphtol und dessen Sulfosäuren rothe Farbstoffe. Beim andauernden Erwärmen von Amidoazoparatoluol mit salzsaurem Paratoluidin in Paratoluidinlösung bei 90 bis 100° entsteht ein dem Azophenin ganz ähnlicher Körper. Derselbe findet sich auch stets in rohem Amidoazoparatoluol, wenn dasselbe bei seiner Bereitung zu lange oder zu hoch erhitzt wurde. Dieser Körper krystallisirt aus Anilin oder p-Toluidin in granatrothen, flachen Nadeln, welche bei sehr hoher Temperatur unter Zersetzung schmelzen und mit rothvioletter Farbe in koncentrirter Schwefelsäure löslich sind. In Alkohol oder Aether ist das Azophenin des p-Toluidins ganz unlöslich. Es besitzt die Formel: $C_{42}H_{41}N_5$.

Es ist vielleicht identisch mit den Oxydationsprodukten des p-Toluidins von Barsilowsky [2]). Mit den Salzen primärer Basen setzt sich das Amidoazoparatoluol zu Farbstoffen der Indulinreihe [3]) um.

m-Toluidin-azo-m-toluidin: $C_6H_4 \begin{cases} [3]\,CH_3 \\ [1]\,N{=}N\,[1]\,C_6H_3 \begin{cases} [2]\,CH_3 \\ [4]\,NH_2 \end{cases} \end{cases}$,

aus Metatoluidin und salpetriger Säure gewonnen, bildet goldgelbe, breite, bei 80° schmelzende Nadeln, welche mit Zinn und Salzsäure das bei 65° schmelzende γ-Toluylendiamin liefern.

p-Toluidin-azo-o-toluidin: $C_6H_4 \begin{cases} [4]\,CH_3 \\ [1]\,N{=}N\,[1]\,C_6H_3 \begin{cases} [3]\,CH_3 \\ [4]\,NH_2 \end{cases} \end{cases}$,

aus Para-diazotoluol und Ortho-toluidin, schmilzt bei 127 bis 128°. Das salzsaure Salz bildet zinnoberrothe Nadeln mit stahlblauem Reflex.

p-Toluidin-azo-m-toluidin: $C_6H_4 \begin{cases} [4]\,CH_3 \\ [1]\,N{=}N\,[1]\,C_6H_3 \begin{cases} [2]\,CH_3 \\ [4]\,NH_2 \end{cases} \end{cases}$,

aus Para-diazotoluol und Meta-toluidin, schmilzt bei 127°.

---

[1]) Vergl. Ber. (1886) 19, 1453. — [2]) Ann. 207, 105. — [3]) Vergl. auch Ber. (1885) 18, 1119.

Amidoazoxylole.

Von den sechs Xylidinen (vergl. Bd. I, S. 330 u. ff.) leiten sich sechs Amidoazoxylole ab, welche aus je zwei Molekülen desselben Xylidins entstehen. Kommen zwei verschiedene Xylidine zur Verwendung, so werden gemischte Amidoazoxylole erhalten werden, von welchen auch thatsächlich das eine bekannt ist. Die Darstellung der unten beschriebenen Amidoazoverbindungen geschieht, wie es bei dem α-Amido-azo-m-xylol beschrieben ist.

Amidoazo-o-xylole[1]).

α-Amidoazo-o-xylol: $$C_6H_3\begin{cases}{[1]}N{=}N{[6]}C_6H_2\begin{cases}{[1]}NH_2\\ {[3]}CH_3\\ {[4]}CH_3,\end{cases}\\ {[3]}CH_3\\ {[4]}CH_3\end{cases}$$

ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in gelben, bei 179° schmelzenden Blättchen. Das Chlorhydrat löst sich in Phenol mit grüner Farbe.

Durch Reduktion geht die Verbindung in α-Amido-o-xylol und in ein Diamin über, welches die Reaktionen der Orthoreihe zeigt.

β-Amidoazo-o-xylol: $$C_6H_3\begin{cases}{[1]}N{=}N{[4]}C_6H_2\begin{cases}{[1]}NH_2\\ {[2]}CH_3\\ {[3]}CH_3,\end{cases}\\ {[2]}CH_3\\ {[3]}CH_3\end{cases}$$

krystallisirt aus Alkohol oder Benzol in gelben, glänzenden, bei 110,5° schmelzenden Blättchen. Das Chlorhydrat löst sich in Phenol mit rother Farbe.

Bei der Reduktion entsteht β-Amido-o-xylol und ein Diamin, welches o-Xylochinon (Schmelzp. 55°) liefert.

Amidoazo-m-xylole[2]).

α-Amidoazo-m-xylol: $$C_6H_3\begin{cases}{[1]}N{=}N{[6]}C_6H_2\begin{cases}{[1]}NH_2\\ {[2]}CH_3\\ {[4]}CH_3.\end{cases}\\ {[2]}CH_3\\ {[4]}CH_3\end{cases}$$

---

[1]) E. Nölting und S. Forel, Ber. (1885) 18, 2684. — [2]) Nölting und Forel, Ber. (1885) 18, 2682.

Darstellung. Auf ein stark abgekühltes Gemisch von 121 g α-Amido-m-xylol (vergl. Bd. I, S. 335) und 157 g salzsaurem Salz dieser Base lässt man langsam eine 20- bis 25procentige Lösung von 69 g Natriumnitrit einwirken. Die sich abscheidende Diazoamidoverbindung wird mit Aether aufgenommen, darauf der Aether verdunstet, der Rückstand mit 120 g Xylidin und 10 bis 15 g salzsaurem Salz versetzt und auf dem Wasserbade bei circa 50⁰ einige Stunden erwärmt, bis eine Probe beim Erwärmen mit Säure keinen Stickstoff mehr entwickelt. Hierauf kocht man mit verdünnter Salzsäure, wobei das Xylidin und ein Theil der Amidoazoverbindung in Lösung gehen, während der grösste Theil der letzteren als Chlorhydrat zurückbleibt. Letzteres wird mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und dann mit Ammoniak versetzt, wobei die Base in Freiheit gesetzt wird. Man reinigt dieselbe durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol.

Das α-Amidoazo-m-xylol ist fast unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol und krystallisirt in orangegelben, bei 78⁰ schmelzenden Blättchen. Durch Reduktion geht es in α-Amido-m-xylol und das bei 77⁰ schmelzende Diamido-m-xylol (Bd. I, S. 341) über.

Das durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die alkoholische Lösung der Base entstehende Chlorhydrat löst sich in Alkohol und Phenol mit grüner Farbe.

$$\beta\text{-Amidoazo-m-xylol: } C_6H_3\begin{cases}[1]N{=}N[4]C_6H_2\begin{cases}[1]NH_2\\ [2]CH_3\\ [6]CH_3,\end{cases}\\ [2]CH_3\\ [6]CH_3\end{cases}$$

krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, gelben, bei 77,5⁰ schmelzenden Blättchen, welche in starkem Alkohol und in Benzol leicht löslich sind. Das durch Reduktion abgeschiedene Diamin liefert bei der Oxydation Xylochinon. Das Chlorhydrat löst sich in Phenol oder Alkohol mit rother Farbe.

$$\gamma\text{-Amidoazo-m-xylol: } C_6H_3\begin{cases}[1]N{=}N[4]C_6H_2\begin{cases}[1]NH_2\\ [3]CH_3\\ [5]CH_3,\end{cases}\\ [3]CH_3\\ [5]CH_3\end{cases}$$

krystallisirt aus Alkohol in gelben, bei 95⁰ schmelzenden Blättchen. Reduktionsmittel verwandeln es in ein Diamin, aus welchem durch Oxydation das bei 73⁰ schmelzende m-Xylochinon entsteht.

Das Chlorhydrat löst sich in Phenol mit violettrother Farbe.

Amidoazo-p-xylol[1])

Amidoazo-p-xylol: $C_6H_3\begin{cases}{[1]}N{=}N{[4]}C_6H_2\begin{cases}{[1]}NH_2\\ {[2]}CH_3\\ {[5]}CH_3,\end{cases}\\ {[2]}CH_3\\ {[5]}CH_3\end{cases}$

wird aus Alkohol in rothen, bei 150° schmelzenden Blättchen erhalten. Durch Reduktion geht es in das bei 147° schmelzende Diamido-p-xylol (Bd. I, S. 342) über. Das roth gefärbte Chlorhydrat löst sich in Phenol mit violettrother Farbe.

Amidoazo-α-meta-p-xylol: $C_6H_3\begin{cases}{[1]}N{=}N{[4]}C_6H_2\begin{cases}{[1]}NH_2\\ {[2]}CH_3.\\ {[5]}CH_3.\end{cases}\\ {[2]}CH_3\\ {[4]}CH_3\end{cases}$

Dieses gemischte Amidoazoxylol wurde bereits im Jahre 1880 von Nietzki[2]) aus rohem Amido-m-xylol mit salpetriger Säure erhalten und später von Nölting und Forel[3]) genauer untersucht. Es krystallisirt aus Alkohol oder Benzol in rothen, bei 110 bis 111° schmelzenden Blättchen, welche durch Reduktion in α-Amido-m-xylol und das bei 147° schmelzende Diamido-p-xylol übergehen.

Anilin-azo-α-naphtylamin[4]): $C_6H_5.N{=}N.C_{10}H_6.NH_2$, entsteht als Chlorhydrat bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf eine wässerige Lösung von salzsaurem α-Naphtylamin. Die mit Ammoniak abgeschiedene Base bildet nach dem Umkrystallisiren rubinrothe Säulen oder Prismen, die sich sehr leicht in Alkohol und Aether lösen.

Das schwefelsaure Salz: $(C_{16}H_{13}N_3)_2.H_2SO_4$, krystallisirt mit 4 Mol. H_2O in mikroskopischen, sammetschwarzen Nadeln, welche sich in Wasser sehr schwer, in Alkohol leichter mit karmoisinrother Farbe lösen. In Aether ist es unlöslich. Das Nitrat bildet grasgrüne Prismen, die im durchfallenden Lichte rubinroth erscheinen. Es ist in Wasser unlöslich, in kochendem Alkohol löslich.

p-Toluidin-azo-α-naphtylamin[5]): $C_6H_4\begin{cases}{[4]}CH_3\\ {[1]}N{=}N.C_{10}H_6{[\alpha]}NH_2\end{cases}$, entsteht bei der Einwirkung von p-Diazotoluolchlorid auf salzsaures α-Naphtylamin und bildet rubinrothe, bei 145° schmelzende Krystallblätter, welche in Wasser unlöslich, in kochendem Alkohol und Benzol löslich sind.

Das Sulfat krystallisirt in stahlblauen Nadeln, welche bei 105° unter Verlust von 3 Mol. Krystallwasser grün werden.

---

1) Nölting u. Forel, Ber. (1885) 18, 2685. — 2) Ber. (1880) 13, 471. — 3) Ber. (1885) 18, 2686. — 4) Griess, Ann. (1866) 137, 61; Ber. (1879) 12, 426; Weselsky u. Benedikt, ibid. (1879) 12, 228. — 5) Ber. (1879) 12, 229.

α-Amidoazonaphtalin[1]: $C_{10}H_7[\alpha]N{=}N[\alpha]C_{10}H_6[\alpha]NH_2$.

Diese dem Amidoazobenzol entsprechende Base der Naphtalinreihe wird bei der Einwirkung von salzsaurem α-Diazonaphtalin oder von α-Diazoamidonaphtalin auf α-Naphtylamin erhalten. Sie entsteht daher beim Einleiten von salpetriger Säure in eine warme alkoholische Lösung von α-Naphtylamin oder bei der Einwirkung von 2 Mol. salzsaurem α-Naphtylamin auf 1 Mol. Kaliumnitrit und 1 Mol. Aetzkali durch molekulare Umlagerung des anfänglich gebildeten Diazoamidonaphtalins. Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung:

$$2\,C_{10}H_7.NH_2.HCl + KOH + KNO_2 = 2\,KCl + 3\,H_2O + C_{20}H_{15}N_3.$$

Die Base entsteht auch beim Erhitzen von α-Naphtylamin mit zinnsaurem Natrium.

Darstellung. Man löst $6^1/_2$ Thle. salzsaures α-Naphtylamin in der genügenden Menge warmen Wassers auf und versetzt die Lösung nach dem Erkalten mit einer Lösung von 1 Thl. Aetzkali und 1,5 Thln. Kaliumnitrit in Wasser. Das Amidoazonaphtalin scheidet sich in gelbbraunen Flocken aus, wird abfiltrirt, ausgewaschen und in Alkohol aufgelöst. Man kocht die alkoholische Lösung und setzt Salzsäure hinzu, worauf das salzsaure Salz des Amidoazonaphtalins sich abscheidet. Dasselbe wird abfiltrirt, mit kaltem Alkohol ausgewaschen und mit Alkali behandelt, um die Base in Freiheit zu setzen.

Das Amidoazonaphtalin (früher auch Azodinaphtylamin, Nitrosonaphtylin, Azonaphtylamin, Amidodinaphtylimid genannt) ist unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in heissem Alkohol, Benzol oder Aether und krystallisirt in langen, rothen, bei 180° schmelzenden Nadeln. Zinn und Salzsäure reducirt es zu Naphtylamin, Naphtylendiamin und etwas Pyridin: C_5H_5N. Benzoylchlorid erzeugt eine in Wasser unlösliche, in heissem Alkohol oder Aether schwer lösliche Benzoylverbindung. Wird die Base mit salzsaurem oder essigsaurem α-Naphtylamin erhitzt, so entsteht Magdalaroth.

Mit Säuren liefert das Amidoazonaphtalin Salze, welche sich in Alkohol mit violetter Farbe auflösen.

β-Amidoazonaphtalin[2]: $C_{10}H_7[\beta]N{=}N[\alpha]C_{10}H_6[\beta]NH_2$,

entsteht in analoger Weise aus β-Naphtylamin, wie das α-Amidoazonaphtalin aus α-Naphtylamin.

---

[1]) W. H. Perkin und A. H. Church, Jahresber. 1856, 608; 1863, 431; Ann. (1864) **129**, 108; Ann. (1866) **137**, 359; Martius, Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. **2**, 138; Lecco, Ber. (1874) **7**, 1291. — [2]) Nölting und Wild, Monit. 1883, 1163.

Es krystallisirt aus Xylol oder Anilin in rothen, bei 156° schmelzenden Nadeln, welche sich in koncentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe auflösen.

Bei der Ueberführung der Base in das Sulfat der Diazoverbindung und Kochen der letzteren mit Alkohol entstand kein Azonaphtalin, sondern ein bei 176° schmelzender, in goldglänzenden Nädelchen krystallisirender Körper, welchen Nietzki und Goll[1]) für ein Oxyazonaphtalin: $C_{20}H_{13}N_2OH$, halten.

β-α-Amidoazonaphtalin: $C_{10}H_7[\beta]N{=}N[\alpha]C_{10}H_6[\alpha]NH_2$,

wurde von Nölting und Wild bei der Einwirkung von β-Diazonaphtalin auf α-Naphtylamin erhalten.

Chrysoïdin[2]): $C_{12}H_{13}N_4Cl = C_6H_5.N{=}N[1]C_6H_3 \begin{cases}[2]NH_2 \\ [4]NH_2.HCl\end{cases}$

Das salzsaure, unsymmetrische Diamidoazobenzol wurde im December 1875 von Caro und bald darauf im Januar 1876 von O. N. Witt aus salzsaurem Diazobenzol und m-Phenylendiamin dargestellt. Die Firma Williams, Thomas und Dower in Brentford und Fulham bei London brachte es im April 1876 unter dem Namen Chrysoïdin in den Handel.

Darstellung. Man mischt verdünnte Lösungen von salzsaurem oder schwefelsaurem Diazobenzol mit einer verdünnten Lösung von salzsaurem m-Phenylendiamin. Auf Zusatz von Kochsalz scheidet sich der Farbstoff aus, welcher durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Um die freie Base zu erhalten, wird das Salz aufgelöst, die Base mit Ammoniak ausgefällt und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt.

Die freie Base, das Diamidoazobenzol, ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Anilin löslich und krystallisirt in feinen, gelben, bei 117,5° schmelzenden Nadeln. Jodmethyl führt sie in Dimethyldiamidoazobenzol, Essigsäureanhydrid in Diacetyldiamidoazobenzol über, welches aus Eisessig in orangegelben, diamantglänzenden, sternförmig gruppirten Prismen, die bei 250,5° schmelzen, krystallisirt. Zinnchlorür reducirt das Diamidoazobenzol unter Entfärbung zu einem Gemenge von Anilin und 1.2.4-Triamidobenzol. Bei der trockenen Destillation des Diamidoazobenzols und seiner Verbindungen entsteht Anilin und Chrysoïdinindulin; wird es mit verdünnter Salzsäure auf 150 bis 160° erhitzt, so wird Phenol und ein brauner Farbstoff gebildet. Anilin liefert ein schmutzig violettes Indulin, Schwefelsäure erzeugt eine Sulfosäure.

---

[1]) Ber. (1886) **19**, 1281. — [2]) A. W. Hofmann, Ber. (1877) **10**, 213; O. N. Witt, ibid. (1877) **10**, 350, 654; Griess, ibid. (1877) **10**, 388.

Das Diamidoazobenzol liefert mit 1 Mol. Säure gut krystallisirende, beständige Salze. Von diesen kommt das salzsaure Salz: $C_{12}H_{12}N_4.HCl$, als Chrysoïdin in den Handel. Dasselbe bildet ein braunrothes, krystallinisches Pulver oder feine Nadeln oder schwarze, glänzende Krystalle, welche im durchfallenden Lichte tiefroth gefärbt und in Wasser mit rothbrauner Farbe löslich sind. Es ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Die heiss gesättigten, vier- bis fünfprocentigen Lösungen erstarren, zumal, wenn etwas Säure zugesetzt ist, zu einer blutrothen Gallerte, die aus haarfeinen Nadeln besteht; beim Einstreuen in koncentrirte Schwefelsäure färbt es sich gelbbraun, beim Verdünnen mit Wasser zuerst roth, dann wieder orangegelb. Es färbt Wolle und Seide direkt, Baumwolle besser nach vorhergegangenem Beizen mit Tannin orange; in Mischung mit Safranin liefert es auf Baumwolle ein hübsches Scharlach. Das Platindoppelsalz ist karmoisinroth; das Nitrat krystallisirt in rothen Nadeln. Durch überschüssige Säure wird das Chrysoïdin roth gefärbt, dabei entstehen wahrscheinlich die unbeständigen zweisäurigen Salze.

Erkennung auf der Faser. Durch koncentrirte Schwefelsäure gelb, durch koncentrirte Salzsäure roth gefärbt. Mit Salzsäure und Zinnchlorür Entfärbung.

Das Chrysoïdin besitzt eine so grosse Absorptionsfähigkeit für die chemisch wirksamen Strahlen des Spektrums (wobei es sich langsam zersetzt), dass eine Lösung desselben in dünnem Schellackfirniss von Photographen vielfach benutzt wird, um die Fenster der Dunkelkammern mit einem für chemische Strahlen ganz undurchlässigen Ueberzug zu versehen (Bardy, Eder und Toth).

Di-p-amidoazobenzol:
$$\begin{array}{l} C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [4]\,NH_2 \\ [1]\,N \end{array} \right. \\ \qquad\qquad\ \ \| \\ C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]\,N \\ [4]\,NH_2 \end{array} \right. \end{array}$$

Das symmetrische p-Diamidoazobenzol wurde zuerst von W. G. Mixter[1]), welcher es als *p-Azoanilin* bezeichnete, dargestellt, und zwar in der Weise, dass er p-Nitracetanilid mit Zink und Ammoniak reducirte und aus dem dabei gebildeten, bei 281 bis 282° schmelzenden p-Azoacetanilid (Diacetyldiamidoazobenzol) die Acetylgruppen durch Kochen mit Salzsäure entfernte. Nietzki[2]) erhielt dieselbe Base durch Kochen des Monoacetyldiamidoazobenzols (s. u.) mit verdünnter Schwefelsäure. Endlich stellte Nölting[3]) und Binder sie durch Reduktion des p-Nitranilin-azo-anilins dar. Nölting bezeichnete sie als *Azylin* (s. u.).

---

1) Amer. chem. Journ. 5, 282; vergl. Ber. (1883) 16, 2927 (Ref.). — 2) Ber. (1884) 17, 345. — 3) Ibid. (1885) 18, 1145.

Das p-Diamidoazobenzol krystallisirt aus verdünntem Alkohol in flachen, langen, goldgelben, bei 235° schmelzenden Nadeln, welche leicht in Alkohol, schwer in Benzol und Ligroïn löslich sind. Es bildet zwei Reihen von Salzen, von welchen die zweisäurigen roth, die einsäurigen dagegen grün gefärbt sind.

Das zweisäurige Chlorhydrat, $C_{12}H_{12}N_4(HCl)_2$, fällt auf Zusatz eines Salzsäureüberschusses zur alkoholischen Lösung in Form von grün schillernden, fast schwarzen Nadeln aus. Durch koncentrirte Schwefelsäure wird die Base dunkelgrün gefärbt.

Acetyl-di-p-amidoazobenzol: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[4]NH.C_2H_3O\\ [1]N\end{matrix}\right.$ $\|$ $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]N\\ [4]NH_2\end{matrix}\right.$.

Die bereits schon oben erwähnte Monoacetylverbindung des symmetrischen p-Diamidoazobenzols wird nach Nietzki[1]) in folgender Weise dargestellt. Das p-Amidoacetanilid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[4]NHC_2H_3O\\ [1]NH_2\end{matrix}\right.$ (vergl. Bd. 1, 311), wird zunächst in die salzsaure Diazoverbindung übergeführt und hierauf die ziemlich neutrale Lösung der letzteren mit Anilin versetzt. Dabei scheidet sich die hochgelb gefärbte Diazoamidoverbindung: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[4]NH.C_2H_3O\\ [1]N{=}N{-}NH.C_6H_5\end{matrix}\right.$, ab, welche sich durch Erwärmen mit Anilin und salzsaurem Anilin leicht in die entsprechende Amidoazoverbindung, d. h. das Acetyl-di-p-amidoazobenzol verwandeln lässt. Letzteres krystallisirt aus verdünntem Alkohol in hellgelben, goldglänzenden, bei 212° schmelzenden Blättchen. Durch Säuren wird es roth gefärbt.

Dimethyl-di-p-amidoazobenzol[2]): $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[4]NH_2\\ [1]N\end{matrix}\right.$ $\|$ $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]N\\ [4]N(CH_3)_2\end{matrix}\right.$,

entsteht, wenn man das aus p-Nitranilin und salzsaurem Dimethylanilin gebildete Produkt (Krystalle mit stahlblauem metallischem Reflex) mit Schwefelammonium reducirt. Die Base ist ein empfindliches Reagens auf salpetrige Säure, indem das Salz $C_6H_4<\begin{matrix}N_2Cl\\ N_2.C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}$ die Eigenschaft besitzt, eine stark blaue Färbung anzunehmen, wenn seine verdünnte Lösung der Luft ausgesetzt ist. Zur Prüfung auf salpetrige Säure löst man 0,5 g Base in verdünnter Salzsäure und 1 Liter Wasser auf. Diese Lösung besitzt eine tiefrothe Farbe und hält sich unbegrenzte Zeit. Zu der Flüssigkeit, welche auf salpetrige Säure geprüft werden soll, fügt man einige Tropfen der rothen Lösung hinzu und unmittelbar darauf einige Tropfen Salzsäure. Darauf wird Ammoniak tropfenweise zugegeben und die Lösung nach jeder Zugabe umgerührt, bis die blaue Farbe erscheint.

---

1) Ber. (1884) 17, 345. — 2) R. Meldola, Ber. (1884) 17, 256.

Tetramethyl-di-p-amidoazobenzol: $\begin{matrix} C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} [4]N(CH_3)_2 \\ [1]N \end{matrix} \right. \\ \quad\quad\quad \| \\ C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} [1]N \\ [4]N(CH_3)_2 \end{matrix} \right. \end{matrix}$.

E. Lippmann und R. Lange[1]) und E. Lippmann und F. Fleissner[2]) erhielten beim Einleiten von Stickoxyd in Dimethylanilin, Diäthylanilin, Dipropylanilin, Dibutylanilin und Diamylanilin die Tetraalkylderivate des symmetrischen Di-p-amidoazobenzols, und bezeichneten dieselben als Dimethylanilinazylin, Diäthylanilinazylin, Dipropylanilinazylin, Dibutylanilinazylin und Diamylanilinazylin.

Das Dimethylanilinazylin (von E. Nölting Tetramethylazylin genannt) wurde von E. Nölting und Otto Kohn[3]) in kleiner Menge durch Einwirkung von salzsaurem Diazo-p-dimethylanilin auf Dimethylanilin und von E. Nölting und Baumann[4]) durch Einwirkung von Jodmethyl auf Dimethyl-di-p-amidoazobenzol (s. S. 190) dargestellt.

Darstellung. 1. Nach dem Verfahren von E. Lippmann und R. Lange leitet man Stickoxyd während circa 14 Tagen in eine Lösung von 500 g Dimethylanilin in der gleichen Menge Alkohol. Die Flüssigkeit färbt sich anfangs unter reichlicher Kohlensäureentwickelung grün, dann roth; nach 12 Tagen scheiden sich ziegelrothe Nadeln aus, welche aus dem Tetramethylazylin bestehen und von welchen 5 bis 10 Proc. der angewendeten Menge der Base erhalten werden. Bei fortgesetztem Einleiten des Stickoxyds bildet sich ein violetter Farbstoff und weisse glänzende Blättchen. Letztere bestehen wohl aus Tetramethylbenzidin. 2. Nölting und Kohn versetzten 10 g salzsaures Amidodimethylanilin, in 20 ccm Wasser gelöst, mit 1,7 g Salzsäure von 1,19 spec. Gew. und hierauf mit einer koncentrirten Lösung von 3,3 g Natriumnitrit. Nach einstündigem Stehen in einer Kältemischung wurde die Lösung zu einer Auflösung von 5,8 g Dimethylanilin in 40 bis 50 ccm Eisessig gegossen. Nach einigem Stehen wurde Wasser und essigsaures Natron zugegossen und die ausfallende Base durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt.

Das Tetramethylazylin ist unlöslich in Wasser, wenig in Aether und Alkohol, leicht in siedendem Benzol löslich und krystallisirt daraus in rothen, bei 266° schmelzenden Nadeln. Salpetrige Säure führt es in p-Nitro-dimethylanilin über.

Tetraäthyl-di-p-amidoazobenzol[5]): $\begin{matrix} C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} [4]N(C_2H_5)_2 \\ [1]N \end{matrix} \right. \\ \quad\quad\quad \| \\ C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} [1]N \\ [4]N(C_2H_5)_2 \end{matrix} \right. \end{matrix}$.

Diese auch Tetraäthylazylin genannte Base entsteht bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Diäthylanilin (Ausbeute 50 Proc.) und krystallisirt in rothen, bei 170° schmelzenden Nadeln. Zur Reinigung wird es am besten in Chloroform aufgelöst und mit Aether gefällt. Durch salpetrige Säure wird es in das bei 77 bis 78° schmelzende p-Nitroäthylanilin (Bd. 1, 415) verwandelt. Durch Zinnchlorür entsteht glatt das bei 260 bis 262° siedende

[1]) Ber. (1880) 13, 2136. — [2]) Ber. (1882) 15, 2136; (1883) 16, 1415, 2768. — [3]) Ber. (1885) 18, 1143. — [4]) Ber. (1885) 18, 1143. — [5]) Ber. (1882) 15, 2139; (1883) 16, 1417.

p-Amidodiäthylanilin, ein farbloses, an der Luft sich schnell bräunendes Oel.

Tetrapropyl-di-p-amidoazobenzol: $\begin{matrix} C_6H_4 \begin{cases} [4] N(C_3H_7)_2 \\ [1] N \end{cases} \\ \qquad\quad \| \\ C_6H_4 \begin{cases} [1] N \\ [4] N(C_3H_7)_2 \end{cases} \end{matrix}$,

aus Normaldipropylanilin (Siedep. 240 bis 242°) und Stickoxyd dargestellt, schmilzt bei 90°.

Tetrabutyl-di-p-amidoazobenzol schmilzt bei 158°.

Tetraamyl-di-p-amidoazobenzol schmilzt bei 115°.

Homologe des Chrysoïdins.

Bei der Einwirkung von Salzen des Diazotoluols, Diazoxylols, Diazokumols etc. auf m-Phenylendiamin entstehen Homologe des Chrysoïdins [1]), welche jedoch keine besondere technische Bedeutung haben und daher übergangen sein mögen.

Bismarckbraun.

Den Hauptbestandtheil des unter den Namen *Bismarckbraun*, *Vesuvin*, *Manchesterbraun*, *Phenylenbraun*, *Anilinbraun*, *Lederbraun*, *Canelle*, *Zimmtbraun*, *Englischbraun* oder *Goldbraun* in den Handel kommenden Farbstoffs bildet das salzsaure Salz einer Base, welche gewöhnlich für Triamidoazobenzol: $C_6H_4 \begin{cases} [3] NH_2 \\ [1] N{=}N[1] C_6H_3 \begin{cases} [2] NH_2 \\ [4] NH_2 \end{cases} \end{cases}$ angesehen wird. Wahrscheinlicher ist sie aber nach der Darstellungsmethode (s. u.) als ein m-Phenylendiamindisazo-m-phenylendiamin: $C_6H_4 \begin{cases} [3] N{=}N.C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases} \\ [1] N{=}N.C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases} \end{cases}$, zu betrachten. Der Farbstoff wurde 1864 von Martius durch Einwirkung von salpetriger Säure auf salzsaures m-Phenylendiamin dargestellt und 1866 von Roberts Dale in den Handel gebracht. Wissenschaftlich wurde er von H. Caro und P. Griess [2]) untersucht.

Darstellung. Man lässt eine verdünnte wässerige Lösung (1:10) von salpetrigsaurem Natron (2 Mol.) in eine verdünnte wässerige Lösung (1:500) von salzsaurem m-Phenylendiamin (3 Mol.) einlaufen und scheidet aus der entstandenen braunen Lösung den Farbstoff mit Kochsalz ab. Durch Auflösen in Wasser und nochmaliges Aussalzen kann er gereinigt werden.

---

[1]) Vergl. Ber. (1881) 14, 392. — [2]) Zeitschr. (1867) N. F. 3, 278.

Der Farbstoff bildet ein schwarzbraunes, in Wasser und in koncentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe lösliches Pulver. Er färbt Wolle und Leder direkt rothbraun; auch Jute wird direkt gefärbt; Baumwolle muss vor dem Färben mit Tannin oder Tannin und Brechweinstein gebeizt werden. Auf Zusatz von Natronlauge oder Ammoniak zu der wässerigen Lösung des Farbstoffs scheidet sich die freie Base (Triamidoazobenzol) ab. Sie wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und bildet in reinem Zustande gelbbraune, bei 137° schmelzende Blättchen. Caro und Griess fanden in dem Bismarckbraun zwei Nebenprodukte, welche beim Auskochen der Base mit Wasser zurückblieben, und welche sich durch Alkohol von einander trennen liessen. Durch Zinnchlorür wird das Phenylenbraun unter Entfärbung reducirt.

p-Phenylendiamin-azo-m-phenylendiamin.

Ein dem Bismarckbraun nahestehender brauner Azofarbstoff wird nach dem D. R.-P. Nr. 32502 von P. Monnet und Co. in La Plaine bei Genf durch Einwirkung von p-Amidodiazobenzol (aus p-Phenylendiamin und salpetriger Säure) auf m-Phenylendiamin erhalten. Der Bildung nach kommt ihm die Formel:

$$C_6H_4 \begin{cases}[4]NH_2 \\ [1]N{=}N[1]C_6H_3\end{cases} \begin{cases}[2]NH_2 \\ [4]NH_2\end{cases}$$

zu. Er soll eine von dem Bismarckbraun wesentlich verschiedene Nüance haben.

Darstellung. Nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 32502 verfährt man in folgender Weise: In eine auf 0° abgekühlte Lösung von 1 Mol. salzsaurem Paraphenylendiamin lässt man eine ebenfalls auf 0° C. abgekühlte Lösung von 1 Mol. salpetrigsaurem Natrium langsam einfliessen. Alsdann lässt man bei einer Temperatur, welche von 0° C. möglichst wenig abweicht, in die Lösung des diazotirten Paraphenylendiamins eine Lösung von salzsaurem Metaphenylendiamin einfliessen. Der so erhaltene Farbstoff wird alsdann mit überschüssiger Natronlauge als Base niedergeschlagen, auf ein Filter gebracht, mit Salzwasser gewaschen und mit der erforderlichen Menge von Salzsäure behandelt, um hierdurch ein lösliches Salz zu gewinnen. Dieses Salz wird getrocknet und bildet den neuen Farbstoff.

2. Sulfosäuren der Amidoazoverbindungen.

Säuregelb: $C_{12}H_{10}N_3SO_3Na$ und $C_{12}H_9N_3S_2O_6Na_2$.

Dieser im Jahre 1878 von H. Caro und Grässler entdeckte Farbstoff, welcher auch unter den Namen: Säuregelb G, Echtgelb oder Echtgelb G, Jaune acide, Solidgelb oder Neugelb L in

den Handel kommt, besteht aus einem Gemenge von Natronsalzen der Monosulfosäure und der Disulfosäure des Amidoazobenzols, von denen das Salz der letzteren Säure den Hauptbestandtheil des Farbstoffs ausmacht.

Darstellung. Nach dem Patente Nr. 4186 (vom 12. Mai 1878) von Grässler wird 1 Thl. Amidoazobenzol bei mässiger Temperatur in 3 bis 5 Thle. rauchende Schwefelsäure eingerührt, und das Gemisch später etwas angewärmt. Je nach der Menge der rauchenden Säure, der Temperatur und der Dauer der Einwirkung entsteht mehr oder weniger Mono- oder Disulfosäure. Letztere lassen sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Natronsalze oder Kalksalze in Wasser von einander und von der Schwefelsäure trennen.

Das Säuregelb kommt als ein gelbes Pulver in den Handel. Es löst sich leicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol. Von koncentrirter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe gelöst, beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine rothe Lösung. Das Säuregelb ist ein gelber Farbstoff, welcher aber selten für sich allein, sondern mehr zur Erzielung von Mischfarben — an Stelle von Kurkuma oder Gelbholz — angewendet wird. In diesem Falle wird es mit Echtroth, Fuchsin S, Indigokarmin etc. zu Braun, Olive, Dunkelgrün u. s. w. gemischt. Es dient hauptsächlich in der Wollfärberei. Wolle wird unter Zusatz von Schwefelsäure oder Weinsteinpräparat (Natriumdisulfat) gefärbt, Seide in gebrochenem Seifenbade. Für Baumwolle eignet sich der Farbstoff nicht.

Das Säuregelb dient ausserdem zur Darstellung von Disazofarbstoffen, z. B. des Biebricher Scharlachs.

Erkennung auf der Faser. Salzsäure färbt die mit Säuregelb gefärbte Faser roth, Ammoniak verändert sie wenig. Beim Kochen mit Zinnchlorür und Salzsäure tritt Entfärbung ein.

Amidoazobenzolmonosulfosäure:
$$C_6H_4\begin{cases}[4]NH_2\\ [1]N\end{cases}$$
$$\|$$
$$C_6H_4\begin{cases}[1]N\\ [4]SO_3H\end{cases},$$

entsteht nach Griess[1]) bei der Einwirkung von p-Diazobenzolsulfosäure auf salzsaures Anilin neben salzsaurem Diazobenzol und Sulfanilsäure. Die Ausbeute ist jedoch nur eine ziemlich geringe und beträgt kaum 20 Proc. der angewandten p-Diazobenzolsulfosäure. Grässler[2]) liess sich auf dieses Verfahren zur Darstellung der Amidoazobenzolmonosulfosäure in Deutschland ein Patent ertheilen.

[1]) Ber. (1876) 9, 630; (1882) 15, 2184, 2188. — [2]) D. R.-P. Nr. 7094 vom 13. Februar 1879, Zusatz zu D. R.-P. Nr. 4186.

Nach einem früheren Patent von Grässler[1]) entsteht dieselbe Säure durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Amidoazobenzol oder dessen Chlorhydrat. Daneben entsteht mehr oder weniger Disulfosäure des Amidoazobenzols. J. V. Janovsky[2]) erhielt eine Amidoazobenzolmonosulfosäure durch vorsichtige Reduktion der p-Nitroazobenzolsulfosäure (aus Azobenzol-p-sulfosäure) mit Ammoniumhydrosulfid in alkoholischer Lösung, welche ebenfalls, wie die oben angeführten Säuren bei der Reduktion in p-Phenylendiamin und Sulfanilsäure gespalten wird. Dieselbe soll jedoch nicht mit der aus p-Diazobenzolsulfosäure und Anilin entstehenden Verbindung[3]) identisch sein.

Darstellung. Die Amidoazobenzolmonosulfosäure wird am besten durch vorsichtiges Sulfuriren von salzsaurem Amidoazobenzol mit rauchender Schwefelsäure (mit ca. 23 Proc. Anhydrid) dargestellt. Man trägt z. B. 1 Thl. salzsaures Amidoazobenzol in 4 Thle. rauchende Schwefelsäure, welche durch ein Kältegemisch abgekühlt ist, langsam ein und trägt dafür Sorge, dass die Temperatur nicht über 15° steigt. Man setzt dann nach und nach ca. 2 Thle. rauchende Säure hinzu, bis eine herausgenommene Probe sich in verdünnter Natronlauge beim gelinden Erwärmen auflöst. Das Reaktionsprodukt wird sodann in Eiswasser gegossen, der Niederschlag von der sauren Lösung abfiltrirt und abgepresst. Die Presskuchen werden darauf mit Wasser angerührt, der Brei mit Kalkmilch versetzt, bis alkalische Reaktion eintritt, und filtrirt. Dabei geht die Disulfosäure als Kalksalz in Lösung, während das Kalksalz der Monosulfosäure zusammen mit Gyps auf dem Filter bleibt. Aus dem Kalksalz wird sodann die Säure in Freiheit gesetzt.

Selbstverständlich kann man auch zur Darstellung der Amidoazobenzolmonosulfosäure von dem Gemisch dieser Säure mit der Disulfosäure ausgehen, welches nach dem oben beschriebenen Verfahren zur Darstellung von Säuregelb erhalten wird.

Die Amidoazobenzolmonosulfosäure ist schwer in Wasser löslich. 100 ccm Wasser von 22° lösen 0,0168 g Säure. In Aether, Alkohol oder Chloroform ist sie fast unlöslich. Aus einer kochend heissen Lösung ihres Ammoniaksalzes mit Salzsäure gefällt bildet sie gelblichweisse, mikroskopische Nädelchen, welche nach dem Auswaschen lachsfarbig werden. Sie ist anfangs geschmacklos, hintennach aber schmeckt sie schwach bitter und schliesslich stark süss. Beim Erhitzen verkohlt sie unter Entwickelung von schwefliger Säure. Beim Erwärmen mit Zinnchlorür geht sie zunächst in eine Hydrazosäure über; bei weiterer Einwirkung wird sie in Sulfanilsäure und p-Phenylendiamin gespalten. Salpetrige Säure führt sie in Diazo-azobenzolsulfosäure über, welche zu der Darstellung von Kroceïnscharlach und anderen Azofarbstoffen dient.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 4186 vom 12. Mai 1878. — [2]) Ber. (1883) **16**, 1486, 2515. — [3]) Nach Janovsky entstehen übrigens bei dieser Reaktion zwei Säuren, welche sich durch ihre Löslichkeit unterscheiden.

Salze. Die Salze der Amidoazobenzolmonosulfosäure sind sämmtlich gelb gefärbt. Mit Säuren färben sie sich röthlich. Das Ammoniaksalz krystallisirt in glänzenden orangegelben Blättchen oder in büschelförmigen Nadeln. — Das im Säuregelb enthaltene Natronsalz: $C_{12}H_{10}N_3SO_3Na$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in Nadeln. — Das Kaliumsalz: $C_{12}H_8(NH_2)N_2SO_3K + H_2O$, bildet goldgelbe, rhombische, in Wasser ziemlich leicht lösliche Blätter. — Das Kalksalz: $[C_{12}H_8(NH_2)N_2SO_3]_2Ca + 4H_2O$, krystallisirt in schönen, gelben, perlmutterglänzenden Blättern, die leicht verwittern. In 1000 Thln. Wasser von 18,5° lösen sich 2,58 Thle. des Salzes. — Das Barytsalz: $[C_{12}H_8(NH_2)N_2SO_3]_2Ba + 6H_2O$, krystallisirt in rothgelben, glänzenden Nadeln; bei 24° lösen sich 6,4 Thle. in 10000 Thln. Wasser. Das Salz ist auch in kochendem Wasser sehr schwer löslich. — Das Strontiansalz bildet lange, flache biegsame Nadeln, welche leichter löslich sind als das Barytsalz. — Das Bleisalz: $[C_{12}H_8(NH_2)N_2SO_3]_2Pb$, krystallisirt in orangegefärbten monoklinen Blättchen.

Amidoazobenzoldisulfosäure:

$$C_{12}H_{11}N_3S_2O_6 = C_6H_4\begin{cases}[4]SO_3H\\ [1]N{=}N[1]C_6H_3\begin{cases}[4]NH_2\\ [?]SO_3H\end{cases}\end{cases}.$$

Ein Gemenge dieser Säure mit der Amidoazobenzolmonosulfosäure wird bei der Sulfuration des salzsauren Amidoazobenzols behufs Darstellung von Säuregelb nach dem von Grässler[1]) im Jahre 1878 entdeckten Verfahren erhalten. Beide Säuren können durch die Kalksalze getrennt werden, da das Kalksalz der Disulfosäure in Wasser leicht löslich, das der Monosulfosäure sehr schwer löslich ist.

Darstellung. 1. Nach einem Patente von R. Krügener[2]) werden 50 kg schwefelsaures Amidoazobenzol oder 47 kg salzsaures Amidoazobenzol in 230 kg rauchende Schwefelsäure von 14 Proc. Anhydridgehalt unter Abkühlen langsam eingetragen und darauf im Wasserbade auf 60 bis 70° (im Inneren) allmählich so lange erwärmt, bis eine Probe sich klar in Wasser löst. Man verdünnt mit Wasser und neutralisirt mit Aetznatron.

2. Griess[3]) empfiehlt von der Monosulfosäure des Amidoazobenzols auszugehen und 1 Thl. derselben mit 4 Thln. rauchender Schwefelsäure so lange auf etwa 100° zu erhitzen, bis auf Zusatz von Wasser zu einer herausgenommenen Probe keine feste Substanz mehr abgeschieden wird. Sodann wird das ganze Reaktionsprodukt mit 3 Thln. Wasser, hierauf mit so viel starker Salzsäure vermischt, bis die gebildete Amidoazobenzolsulfosäure so gut wie vollständig ausgeschieden ist. Sie wird abfiltrirt, mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen und abgepresst. Man reinigt sie durch Auflösen in Wasser und Ausfällen mit Salzsäure.

Die Amidoazobenzoldisulfosäure ist ziemlich schwer in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt in stark glän-

---

[1]) D. R.-P. Nr. 4186 vom 12. Mai 1878; D. R.-P. Nr. 7094 vom 13. Febr. 1879 (Zusatz zu D. R.-P. Nr. 4186). — [2]) D. R.-P. Nr. 16482 vom 14. Novemb. 1879. — [3]) Ber. (1882) 15, 2187.

zenden, violetten Nadeln, welche in trockenem Zustande nach und nach zu einem braunvioletten Pulver verwittern. Von Alkohol wird sie leicht gelöst, aber aus dieser Lösung auf Zusatz von Aether wieder abgeschieden. Wolle und Seide wird von ihr gelb gefärbt. Durch Zinn und Salzsäure wird sie zu Sulfanilsäure und Diamidobenzolsulfosäure reducirt. Durch salpetrige Säure geht sie in eine Diazo-azobenzolsulfosäure über, welche zur Darstellung von Azofarbstoffen, z. B. des Biebricher Scharlachs, Verwendung findet.

Das Barytsalz: $C_{12}H_9N_3S_2O_6Ba + 7\frac{1}{2}H_2O$, ist leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt daraus in rothgelben Nadeln.

Das Natronsalz: $C_{12}H_9N_3S_2O_6Na_2$, macht den Hauptbestandtheil des käuflichen Säuregelbs aus.

Säuregelb R[1]: $C_{14}H_{13}N_3S_2O_6Na_2$.

Dieser auch unter den Namen Echtgelb R, Echtgelb oder Gelb W in den Handel kommende Farbstoff entsteht bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf salzsaures Amidoazotoluol (aus o-Toluidin). Das technische Präparat bildet ein braungelbes Pulver, welches leicht Feuchtigkeit anzieht. Es ist in Wasser mit gelber Farbe löslich. Salzsäure liefert eine fuchsinrothe Färbung. Auf Zusatz von Natronlauge zu der wässerigen Lösung tritt keine Veränderung ein. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelbbrauner Farbe; auf Zusatz von Wasser entsteht eine fuchsinrothe Lösung. Der Farbstoff dient zum Färben von Wolle; seine Nüance ist röther als die des gewöhnlichen Echtgelbs.

Monomethylorange: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[4]SO_3Na\\ [1]N{=}N.C_6H_4.NH(CH_3)\end{matrix}\right.$,

wurde von A. Bernthsen und A. Goske[2]) durch Einwirkung von p-Diazobenzolsulfosäure auf Monomethylanilin dargestellt. Es bildet grosse, orangerothe Blätter, welche sehr leicht in heissem Wasser, weniger in kaltem Wasser löslich sind. Die freie Säure bildet violettglänzende, in Wasser schwer lösliche Nädelchen.

Monoäthylorange: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[4]SO_3Na\\ [1]N{=}N.C_6H_4.NH(C_2H_5)\end{matrix}\right.$,

entsteht nach A. Bernthsen und A. Goske[3]) bei der Einwirkung von p-Diazobenzolsulfosäure auf Monoäthylanilin und krystallisirt in orangerothen Blättern. Die freie Säure krystallisirt in blauviolett glänzenden Nadeln.

---

[1]) Grässler, D. R.-P. Nr. 4186. — [2]) Ber. (1887) 20, 925. — [3]) Ber. (1887) 20, 929.

Dimethylanilinorange [1]:

$$C_{14}H_{14}N_3SO_3Na = C_6H_4 \begin{cases}[4]SO_3Na \\ [1]N{=}N.C_6H_4N(CH_3)_2\end{cases}.$$

Syn. Methylorange, Dimethylorange, Helianthin, Goldorange, Orange III, Tropäolin D.

Der im Jahre 1875 von P. Griess, 1876 von Witt und Roussin entdeckte Farbstoff ist das Ammoniaksalz oder häufiger das Natronsalz des p-Sulfanilsäure-azo-dimethylanilins. Die freie Säure, welche die Zusammensetzung:

$$C_{14}H_{15}N_3SO_3 = C_6H_4 \begin{cases}[4]SO_3H \\ [1]N{=}N[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\end{cases} \text{(Mol.-Gew. 305)}$$

besitzt, entsteht bei der Einwirkung von p-Diazobenzolsulfosäure (aus gewöhnlicher Sulfanilsäure) auf salzsaures Dimethylanilin. Möhlau [2] erhielt sie auch durch Sulfuriren von Dimethylamidoazobenzol mit 20 Theilen rauchender Schwefelsäure von 30 Proc. Anhydrid. Die freie Säure bildet rothviolette, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Von koncentrirter Schwefelsäure wird sie mit gelbbrauner Farbe gelöst; auf Zusatz von Wasser entsteht eine fuchsinrothe Lösung; durch Reduktion mit Zinnchlorür entsteht Sulfanilsäure und p-Amidodimethylanilin.

Der Farbstoff bildet ein orangegelbes Pulver, welches leicht in kochendem, schwerer in kaltem Wasser mit orangegelber Farbe löslich ist und sich beim Erkalten der heissen Lösung in glänzenden Blättchen abscheidet. Das Dimethylanilinorange wird wenig angewendet, weil es eine sehr grosse Empfindlichkeit gegen Säuren besitzt, indem es dadurch roth gefärbt wird. Aus diesem Grunde ist es wiederholt als Indikator [3] bei Titrirungen empfohlen worden. Seide und Wolle wird unter Zusatz von Zinnchlorid, Alaun oder Essigsäure gefärbt. Auf Baumwolle, welche zuerst mit zinnsaurem Natron, dann mit abgestumpftem Alaun gebeizt ist, kann es ziemlich gut fixirt werden. Kalksalze liefern das schwerlösliche Kalksalz der Farbsäure, welches in Blättchen krystallisirt.

Erkennung auf der Faser. Salzsäure färbt roth, koncentrirte Schwefelsäure gelb.

---

[1]) Ber. (1877) **10**, 528. — [2]) Ber. (1884) **17**, 1491. — [3]) Ber. (1878) **11**, 1944; Chem. News **26**, 98.

p-Toluidinsulfosäure-azo-dimethylanilin:

$$C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\ [3]SO_3H\\ [4]N{=}N[4]C_6H_4[1]N(CH_3)_2\end{cases},$$

entsteht nach R. Möhlau[1]) durch Kombination von p-Diazotoluolsulfosäure mit Dimethylanilin in Gegenwart von etwas Alkohol und krystallisirt in dunkelvioletten bis schwarzen Prismen, welche unlöslich in Aether, löslich in Alkohol sind.

Das Natriumsalz krystallisirt in orangegelben, glänzenden Blättchen.

Metanilgelb: $C_{18}H_{14}N_3SO_3Na = C_6H_4\begin{cases}[3]SO_3Na\\ [1]N{=}N.\left.\begin{matrix}C_6H_4\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}NH.\end{cases}$

Dieser zuerst von K. Oehler[2]) in den Handel gebrachte, auch unter dem Namen Orange MN bekannte Farbstoff entsteht bei der Einwirkung von m-Diazobenzolsulfosäure auf Diphenylamin in alkoholischer Lösung. Er bildet ein braungelbes Pulver, welches sich in Wasser mit orangegelber Farbe löst. Die wässerige Lösung färbt sich auf Zusatz von Salzsäure fuchsinroth; Natronlauge verändert ihre Farbe nicht. Durch koncentrirte Schwefelsäure wird der Farbstoff mit violetter Farbe gelöst; auf Zusatz von Wasser entsteht eine fuchsinrothe Färbung.

Der Farbstoff wird in derselben Weise wie das unten beschriebene Diphenylaminorange angewendet.

Diphenylaminorange:

$$C_{18}H_{14}N_3SO_3Na = C_6H_4\begin{cases}[4]SO_3Na\\ [1]N{=}N.\left.\begin{matrix}C_6H_4\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}NH.\end{cases}$$

Dieser 1876 von Witt, 1877 von Griess und Roussin entdeckte Farbstoff, welcher auch unter den Namen Orange IV, Tropäolin 00[3]), Orange N, Säuregelb D, Diphenylorange, Jaune d'aniline, Säuregelb, Orange GS, Neugelb in den Handel kommt, ist das Ammoniaksalz, Natronsalz oder Kalisalz des p-Sulfanilsäure-azo-diphenylamins: $C_6H_4\begin{cases}[1]SO_3H\\ [4]N{=}N\left.\begin{matrix}[1]\\ C_6H_5.NH[4]\end{matrix}\right\}C_6H_4.\end{cases}$ Diese Säure wird erhalten, wenn man p-Diazobenzolsulfosäure auf eine Lösung von Diphenylamin in Alkohol bei Gegenwart von etwas Salzsäure einwirken lässt. Reine Diazobenzol-p-sulfosäure reagirt auf eine neutrale alkoholische Lösung von Diphenylamin nicht. Sie

---

[1]) Ber. (1884) 17, 1493. — [2]) Oester. ung. Priv. vom 4. Januar 1882; Ind. 1882, 235. — [3]) Ber. (1879) 12, 262.

bildet violette Nadeln, welche wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig löslich sind. Durch Zinnchlorür wird die Säure in Sulfanilsäure und Amidodiphenylamin gespalten. Salpetersäure führt sie theils in Nitroprodukte, theils unter Abspaltung der Sulfogruppe in nitrirtes Diphenylamin über. (Vergl. Kurkumeïn, Azogelb.)

Das Natronsalz, Ammoniaksalz und Kalisalz sind schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich; die ersten beiden krystallisiren in goldglänzenden Blättchen, das Kalisalz bildet lange, flache Nadeln. Auf Zusatz von Säuren zu den Salzen wird die Farbsäure in rothvioletten Nadeln abgeschieden. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauvioletter Farbe, welche beim Verdünnen in Rothviolett übergeht. Kalksalze, Barytsalze, Zinnchlorid, essigsaure Beizen oder Eisenchlorid geben Niederschläge der betreffenden, schwerlöslichen Salze. Das Anilinsalz verwandelt sich beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin in Indulin. Der Farbstoff ist ein ausgezeichneter Indikator beim Titriren[1]), weil er durch den geringsten Ueberschuss freier Säure (jedoch nicht durch Kohlensäure, Schwefelwasserstoff oder Metallsalzlösungen) geröthet wird (v. Miller, Lunge, Danilewski). In der Färberei dient er sowohl zur Herstellung von verschiedenen Nüancen Orange als auch zur Mischung mit Echtroth, Fuchsin S, Marron S und Indigokarmin für Braun und Modefarben. Seide wird im gebrochenen Bastseifenbad gefärbt und mit wenig Schwefelsäure avivirt. Wolle wird mit Schwefelsäure oder Weinsteinpräparat gefärbt. Für Baumwolle dient als Beize erst zinnsaures Natron, dann abgestumpfter Alaun. Hierauf wird die Baumwolle abgewunden und ungewaschen in das koncentrirte Färbebad gebracht.

Erkennung auf der Faser. Durch koncentrirte Schwefelsäure wird die Faser blauviolett, durch koncentrirte Salzsäure rothviolett gefärbt.

Kurkumeïn und Azosäuregelb.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Diphenylaminorange entstehen, je nachdem die Nitrirung mehr oder weniger weit geführt ist, zwei Arten von Farbstoffen, welche sich durch ihre Nüancen und ihr Verhalten gegen Säuren unterscheiden. Das weniger nitrirte Diphenylaminorange kommt unter den Namen Kurkumeïn, Citronin oder Neugelb in den Handel. Es bildet ein ockergelbes, in Wasser schwer lösliches Pulver; die wässerige Lösung wird durch Salzsäure fuchsinroth, durch Natronlauge gelbbraun gefärbt. In Schwefelsäure löst es sich mit rothvioletter Farbe; diese Lösung wird durch Wasser

[1]) Ber. (1878) 11, 460, 1944; (1881) 14, 115.

olivenbraun. Das Kurkumeïn besteht aus einem Gemenge der Natronsalze von Nitroderivaten des Sulfanilsäure-azo-diphenylamins mit Natronsalzen von Nitrodiphenylaminen. Es wird durch Säuren nicht so leicht verändert als das Diphenylaminorange. Seine Nüance auf Wolle ist etwas gelber als die des letzteren Farbstoffs.

Noch gelber und beständiger gegen Säuren ist der höher nitrirte Farbstoff, welcher unter den Namen Azosäuregelb, Azogelb, Indiengelb, Jaune indien oder Azoflavin S in den Handel kommt. Er bildet ebenfalls ein ockergelbes, in Wasser schwer lösliches Pulver. Von Schwefelsäure wird er mit fuchsinrother Farbe gelöst. Diese Lösung wird auf Zusatz von Wasser gelbroth.

Die Nitroderivate des Diphenylaminorange wurden 1880 von Knecht zuerst dargestellt.

Brillantgelb: $C_{19}H_{16}N_3O_3SNa = C_6H_3\begin{cases}SO_3Na\\CH_3\\N{=}N.C_6H_4.NH.C_6H_5\end{cases}$,

entsteht durch Einwirkung von Diazo-p-toluolsulfosäure auf Diphenylamin. Dieser Farbstoff bildet ein orangegelbes Pulver, welches in Wasser leicht löslich ist. Salzsäure erzeugt in dieser Lösung einen violetten, Natronlauge einen eigelben Niederschlag. In Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit gelbgrüner Farbe; auf Zusatz von Wasser entsteht eine violette Lösung und ein violetter Niederschlag.

Luteolin: $C_{20}H_{18}N_3SO_3Na$,
wird durch Einwirkung von p-Diazo-m-xylol-o-sulfosäure auf Diphenylamin gebildet. Der Farbstoff bildet ein orangegelbes, in Wasser schwer lösliches Pulver. Auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung scheidet sich die Farbstoffsäure als violetter Niederschlag ab. Natronlauge fällt den Farbstoff selbst in Form eines orangegelben Niederschlages aus. Koncentrirte Schwefelsäure löst ihn gelbgrün. Aus dieser Lösung fällt Wasser die Säure als violetten Niederschlag.

Der Farbstoff kommt nicht in den Handel.

Gelb, seifenecht: $C_{19}H_{14}N_3O_2Na = C_6H_4\begin{cases}[3]\,CO_2Na\\[1]\,N_2.\left.\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_5\end{matrix}\right\}NH\end{cases}$,

wird durch Einwirkung von m-Diazobenzoësäure auf Diphenylamin hergestellt. Der in Deutschland durch das Patent Nr. 29 991 geschützte von der Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in den Handel gebrachte Farbstoff bildet eine braune Paste. Er ist in Wasser wenig löslich. Salzsäure färbt die Lösung rothviolett; Natronlauge verändert sie kaum. In Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit violetter Farbe. Diese Lösung wird auf Zusatz von Wasser fuchsinroth.

Polysulfosäuren des Phenylamidoazobenzols.

Dahl und Co. in Barmen liessen sich ein Patent[1]) auf ein Verfahren zur Darstellung von Polysulfosäuren des Phenylamidoazobenzols ertheilen, deren Natronsalze als gelbe Farbstoffe Verwendung finden sollen. Die Homologen (aus Tolylphenylamin oder Ditolylamin und Anilin und dessen Homologen resp. deren Sulfosäuren dargestellt) färben röthlichgelb bis orange.

Das Verfahren enthält die Darstellung dieser Polysulfosäuren (Tri- und Tetrasulfosäuren) aus dem Phenylamidoazobenzol und dessen Monosulfosäure.

I. Darstellung der Polysulfosäuren aus dem Phenylamidoazobenzol.

a) Durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Phenylamidoazobenzol. 20 kg gut getrocknetes reines Phenylamidoazobenzol werden allmählich unter Abkühlung in 100 kg rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt eingetragen. Man erwärmt hierauf auf 60 bis 70°, hält drei bis vier Stunden lang bei dieser Temperatur, lässt nachher erkalten, giesst die Säure in viel Wasser, behandelt mit Kalkmilch und stellt aus den Kalksalzen der Sulfosäuren in üblicher Weise die Natronsalze dar. b) Durch Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf Phenylamidoazobenzol. 20 kg Phenylamidoazobenzol werden nach und nach bei 40 bis 50° in 60 kg Schwefelsäurechlorhydrin eingetragen, die Lösung wird nachher zwei bis drei Stunden lang auf 80 bis 85° gehalten und dann, wie oben beschrieben, weiter behandelt. c) Durch Einwirkung von Schwefelsäuremonohydrat und Alkalipyrosulfaten auf Phenylamidoazobenzol. 20 kg Phenylamidoazobenzol werden in 80 kg Schwefelsäuremonohydrat gelöst, auf 60 bis 70° erwärmt und nach und nach 20 kg fein gepulvertes Natrium- oder Kaliumpyrosulfat zugegeben. Nach zweistündiger Einwirkung lässt man erkalten, giesst in viel Wasser, behandelt mit Kalkmilch und dampft die filtrirte Lösung ein. Durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid, Schwefelsäuremonohydrat und Phosphorsäureanhydrid oder Metaphosphorsäure auf Phenylamidoazobenzol lassen sich die Sulfosäuren derselben auch darstellen, doch sind diese, sowie die unter c) beschriebene Methode bei Weitem nicht so vortheilhaft, wie die unter a) und b) angegebenen.

II. Darstellung der Polysulfosäuren des Phenylamidoazobenzols aus den Phenylamidoazobenzolmonosulfosäuren.

a) Durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Phenylamidoazobenzolmonosulfosäure. 20 kg gut getrocknete Phenylamidoazobenzolmonosulfosäure werden allmählich bei ca. 20° in 80 kg rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt eingetragen, die Lösung wird hierauf drei bis vier Stunden lang auf 70 bis 80° gehalten, und dann, wie unter I a) beschrieben, verfahren. b) Durch Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf Phenylamidoazobenzolmonosulfosäure. 20 kg Phenylamidoazobenzolmonosulfosäure werden langsam bei 40 bis 50° in 45 kg Schwefelsäurechlorhydrin eingerührt, dann auf 80° erwärmt, zwei bis drei Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten und, wie bei I b) angegeben, weiter behandelt. c) Durch Einwirkung von Schwefelsäuremono-

---

[1]) D. R.-P. Nr. 21 903 vom 25. März 1882 ab; erloschen.

hydrat und Alkalipyrosulfaten auf Phenylamidoazobenzolmonosulfosäure. 20 kg Phenylamidoazobenzolmonosulfosäure werden in 80 kg Schwefelsäuremonohydrat gelöst, auf 60 bis 70° erwärmt und nach und nach 20 kg fein gepulvertes Natrium- oder Kaliumpyrosulfat zugegeben; hierauf verfährt man wie bei I c). In Betreff der Anwendung von Schwefelsäuremonohydrat und Alkalipyrosulfaten, Phosphorsäureanhydrid oder Metaphosphorsäure, sowie Schwefelsäureanhydrid werden die bei Beschreibung der Sulfurirungsmethoden des Phenylamidoazobenzols gemachten Angaben wiederholt. Wegen der leichteren Herstellungsweise der Phenylamidoazobenzolmonosulfosäuren ist die Anwendung derselben zur Darstellung der Polysulfosäuren der des Phenylamidoazobenzols vorzuziehen.

Die nach diesem Patent darstellbaren Farbstoffe werden nicht in den Handel gebracht.

Sulfanilsäure-azo-α-naphtylamin[1]:

$$C_6H_4 \begin{cases} [4] SO_3H \\ [1] N \end{cases} \\ \| \\ C_{10}H_6 \begin{cases} [\alpha] N \\ [\alpha] NH_2 \end{cases} ,$$

bildet sich glatt bei der Einwirkung von p-Diazobenzolsulfosäure auf salzsaures α-Naphtylamin. Man lässt die Mischung dieser Körper eine Zeit lang stehen und erhitzt darauf zum Kochen. Nach ihrer Reinigung bildet die Säure mikroskopische, braunviolette Nadeln, welche in Wasser nur sehr wenig löslich sind. Ihre Salze krystallisiren gut. Selbst ihre verdünntesten Lösungen werden durch überschüssige Kalilauge tief orangefarben, durch Mineralsäure tief magentaroth gefärbt.

Da diese Reaktion sehr empfindlich ist, so kann man die Bildung des Farbstoffs zum Nachweis geringer Mengen salpetriger Säure benutzen. In der That vermag man nach P. Griess noch 1 Thl. salpetrige Säure in 10 000 000 Thln. Wasser zu konstatiren. Die Reaktion ist schärfer, als die mit m-Phenylendiamin und kann man mit Hülfe derselben z. B. salpetrige Säure im Speichel nachweisen. Soll eine Flüssigkeit auf salpetrige Säure geprüft werden, so wird dieselbe mit reiner koncentrirter Schwefelsäure angesäuert und mit etwas Sulfanilsäurelösung versetzt. Nach etwa 10 Minuten fügt man einige Tropfen einer mit Thierkohle entfärbten Lösung von schwefelsaurem α-Naphtylamin hinzu. Ist salpetrige Säure zugegen, so erfolgt Rothfärbung der Flüssigkeit.

Orseilleersatz.

(Natronsalz der p-Nitranilin-azo-naphthionsäure):

$$C_{16}H_{11}N_4O_5SNa = C_6H_4 \begin{cases} [4] NO_2 \\ [1] N{=}N[\beta]C_{10}H_5 \begin{cases} [\alpha] NH_2 \\ [\alpha] SO_3H \end{cases} \end{cases} .$$

Z. Roussin und A. F. Poirrier[2]) erhielten ein Patent auf die Darstellung eines Farbstoffs, der in dem Patent als Naphthionroth bezeichnet wurde. Derselbe entsteht durch Kombination der Diazoverbindung des p-Nitranilins mit Naphthionsäure, welche in

[1]) Ber. (1879) 12, 427; (1882) 15, 2190. — [2]) D. R.-P. Nr. 6715 vom 19. November 1878 ab; vergl. S. 72.

einem Ueberschuss einer wässerigen Aetznatronlösung aufgelöst ist. Der Farbstoff wird mit Kochsalz ausgefällt. Er kommt als braune 10procentige Paste in den Handel, welche sich in Wasser mit rothbrauner Farbe löst. Salzsäure und Natronlauge erzeugen braunrothe Niederschläge. Schwefelsäure löst den Farbstoff mit fuchsinrother Farbe; auf Zusatz von Wasser entsteht ein braunrother Niederschlag.

Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade orseilleroth.

Das Patent Nr. 6715 lautet, wie folgt:

Titel: Verfahren zur Darstellung von rothen und gelben Farbstoffen mittelst der Diazoverbindungen des Nitranilins.

Inhalt: Das Nitranilin, wie man es nach den bekannten Methoden, speciell nach dem Hofmann'schen Verfahren durch die Einwirkung von Alkalien auf nitrirtes Acetanilid erhält, wird zunächst in das Diazoderivat übergeführt, indem man es in äquivalenten Mengen mit einer wässerigen Lösung von salpetrigsaurem Natron unter Hinzufügen von verdünnter Schwefelsäure vermengt. Durch Einwirkung dieses Diazoderivates auf verschiedene Körper erzeugen wir rothe, gelbe und orangefarbene Farbstoffe.

1. Naphthionroth. Dieser Farbstoff wird durch einfaches Vermischen einer wässerigen Lösung eines Aequivalentes der Diazoverbindung des Nitranilins mit einem Aequivalent Naphthionsäure, welche in einem Ueberschuss einer wässerigen Aetznatronlösung aufgelöst ist, erhalten. Der Farbstoff wird mittelst Kochsalz gefällt und so in das Natriumsalz übergeführt. In gleicher Weise kann man ihn in jedes andere Salz überführen, z. B. in das Kalksalz, indem man das Natronsalz durch Chlorcalcium zersetzt, in das Ammoniaksalz, indem man zunächst mittelst Schwefelsäure den Farbstoff fällt und dann mit Ammoniak behandelt. Die bei diesem Verfahren angewendete Naphthionsäure ist der von Piria entdeckte Körper, der in der Wissenschaft auch die Bezeichnung Amidonaphtylsulfosäure führt.

2. Orangefarbene Farbstoffe. Dieselben werden auf verschiedenem Wege erhalten: Erstens dadurch, dass man in der Kälte zwei Lösungen auf einander einwirken lässt, von denen die erste ein Aequivalent des Diazoderivats des Nitranilins, die andere ein Aequivalent α- oder β-Naphtol enthält, dem die zur Auflösung nothwendige Menge Aetznatron zugefügt war. Dieser Farbstoff ist in Wasser unlöslich, kann aber in koncentrirter Schwefelsäure bei einer Temperatur von 150° aufgelöst werden. Man kann diesen Farbstoff auch dadurch herstellen, dass man zwei wässerige Lösungen kalt vermischt, von denen die erstere ein Aequivalent des Diazoderivats des Nitranilins, die zweite ein in die Sulfoverbindung durch Einwirkung koncentrirter Schwefelsäure bei 170° übergeführtes α- oder β-Naphtol enthält.

3. Gelbe Farbstoffe. Dieselben werden erhalten, indem man in der Kälte zwei wässerige Lösungen auf einander einwirken lässt, von denen die eine ein Aequivalent des Diazoderivats des Nitranilins, die andere ein Aequivalent Phenol in alkalischer Lösung enthält. In der Form seines Natronsalzes krystallisirt dieser Farbstoff äusserst leicht. Das Phenol kann auch durch sein Sulfoderivat ersetzt werden, was ein löslicheres Produkt ergiebt. Ersetzt man es durch Resorcin, so erhält man einen Farbstoff von grösserem Färbevermögen. Gleiche Aequivalente des Diphenylamins und des Diazoderivats des Nitranilins reagiren unmittelbar auf einander in Gegenwart

von Wasser und erzeugen einen gelben Farbstoff, den man auswäscht und in das Natronsalz überführt.

Die Diazoderivate des Nitronaphtylamins oder Nitrotoluidins und Nitroxylidins vereinigen sich mit den obigen Substanzen in derselben Weise, wie die Diazoderivate des Nitranilins und liefern analoge Farbstoffe. Dieser Process ist auch auf die verschiedenen isomeren Nitraniline anwendbar.

Ein isomerer von G. Schultz entdeckter Farbstoff wird erhalten, wenn man nach dem deutschen Patent Nr. 36 757 [1]) p-Nitrodiazobenzolchlorid auf die Brönner'sche β-Naphtylaminsulfosäure einwirken lässt.

Darstellung. 13,8 kg p-Nitranilin werden in 1500 Liter Wasser und 50 kg Salzsäure von 20 Proc. aufgelöst und mit 28 kg Natriumnitritlösung von 25 Proc. in die Diazoverbindung umgewandelt. Letztere lässt man in eine Auflösung von 24,5 g β-naphtylaminsulfosaurem Natrium in 500 Liter Wasser einlaufen. Hierauf wird die Lösung einige Stunden umgerührt, wobei die Bildung des Farbstoffes erfolgt. Nach 24stündigem Stehen wird mit Soda neutralisirt, auf 80° angewärmt und mit heisser Kochsalzlösung ausgesalzen. Der Farbstoff wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet.

Orseillebraun:

$$C_{20}H_{14}N_3O_3SNa = C_{10}H_7[\alpha]N{=}N.C_{10}H_5\begin{cases}[\alpha]NH_2\\ [\alpha]SO_3Na\end{cases},$$

entsteht bei der Einwirkung von salzsaurem α-Diazonaphtalin auf Naphthionsäure. Der Farbstoff bildet ein braunschwarzes Pulver, welches sich in Wasser mit bordeauxrother Farbe auflöst. Salzsäure erzeugt in dieser Lösung einen braunrothen Niederschlag. Von Natronlauge bleibt die Lösung unverändert. Von Schwefelsäure wird der Farbstoff mit blauer Farbe gelöst. Bei Zusatz von Wasser zu dieser Lösung fällt ein braunrother Niederschlag aus.

---

[1]) Vergl. S. 105.

Siebenundzwanzigstes Kapitel.

Oxyazobenzol. — Lancastergelb. — Orcellin. — Sudan G. — Sudan I. — Sudan II. — Sudanbraun. — Karminnaphte. — Azarin S. — Tropäolin 0000. — Kochenillescharlach G. — Ponceau 4 G B. — Ponceau 2 G. — Orange G. — Orange III. — Kochenillescharlach 2 R. — Orange G T. — Azokoccin 2 R. — Kochenillescharlach 4 R. — Scharlach G R. — Wollscharlach R. — Ponceau 2 R. — Ponceau 3 R und 4 R. — Anisolroth. — Phenetolroth. — Buffalo Rubin. — Koccinin B. — Naphtorubin. — Bordeaux B. — Neukoccin R. — Thiorubin. — Tropäolin Y. — Resorcingelb. — α-Naphtolorange. — β-Naphtolorange. — Narceïn. — Metanilorange. — Mandarin G R. — Orange 2 R. — Ponceau 3 G. — Echtbraun. — Echtbraun 3 R. — Echtroth A. — Echtroth B T. — Doppelbrillantscharlach G. — Ponceau acide. — Azorubin S. — Doppelscharlach extra S. — Pyrotin. — Kroceïnscharlach 3 B X. — Echtroth E. — Bordeaux S. — Neukoccin. — Granat. — Ponceau 6 R.

3. Oxyazoverbindungen.

Anilin-azo-phenol, p-Oxyazobenzol: $C_6H_4 \begin{cases} [4] OH \\ [1] N{=}N.C_6H_5 \end{cases}$,

isomer mit Azoxybenzol, wurde von Griess[1]) bei der Einwirkung von kohlensaurem Baryt auf eine wässerige Lösung von salpetersaurem Diazobenzol zuerst erhalten und als Phenoldiazobenzol bezeichnet. Aller Wahrscheinlichkeit nach bildet sich bei dieser Reaktion zunächst Phenol, resp. Phenolbaryum, welches durch das salpetersaure Diazobenzol in Oxyazobenzol verwandelt wird. Wenigstens konnte das letztere von Kekulé und Hidegh[2]) beim Eintragen von salpetersaurem Diazobenzol in eine wässerige Lösung von Phenolkalium erhalten werden. Griess[3]) stellte das Oxyazobenzol auch durch Schmelzen von azobenzolsulfosaurem Kalium mit Kalihydrat dar. Wallach und L. Belli[4]) gewannen es neben Azobenzol bei der Einwirkung von koncentrirter Schwefelsäure auf Azoxybenzol. Nach C. Kimich[5]) entsteht es bei der Einwirkung von Anilin auf Nitrosophenol.

Zur Darstellung des Oxyazobenzols empfiehlt Mazzara[6]) 30 g salpetrigsaures Kalium, in 4 Liter Wasser gelöst, mit 20 g salpetersaurem Anilin

---

[1]) Ann. (1866) 137, 84. — [2]) Ber. (1870) 3, 233. — [3]) Ann. (1870) 154, 211. — [4]) Ber. (1880) 13, 525; (1881) 14, 2617. — [5]) Ibid. (1875) 8, 1027. — [6]) Ber. (1879) 12, 2367; vergl. Ber. (1882) 15, 1196.

und 20 g Phenol, in 2 Liter Wasser gelöst, zu versetzen, nach 24 Stunden den gebildeten Niederschlag abzufiltriren, auszuwaschen und mit verdünntem Ammoniak zu erwärmen. Die von einem harzigen Rückstande getrennte ammoniakalische Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und der gebildete Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Oxyazobenzol ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Toluol löslich und bildet ziegelrothe, rhombische, bei 152⁰ schmelzende Prismen, die bei höherer Temperatur Zersetzung erleiden. Es zersetzt die kohlensauren Salze nicht, von Alkalien und Ammoniak wird es gelöst; die ammoniakalische Lösung verliert beim Eindampfen das Ammoniak, mit Silbernitrat erzeugt sie einen gallertartigen Niederschlag der Silberverbindung, welcher beim Stehen krystallinisch wird. Die Bleiverbindung bildet einen gelben Niederschlag. Salpetersäure wandelt das Oxyazobenzol in Pikrinsäure um. Essigsäureanhydrid liefert eine bei 85⁰ schmelzende Acetylverbindung. Von Benzoylchlorid wird das Oxyazobenzol in die bei 136⁰ schmelzende Benzoylverbindung: $C_6H_5N{=}N.C_6H_4.O.(C_6H_5.CO)$, übergeführt, welche schwer in Alkohol und Aether, leicht in Toluol löslich ist und in Tafeln, Warzen oder Tetraëdern krystallisirt [Tschirvinsky][1]. Wird das Oxyazobenzol in alkalischer Lösung mit salpetersaurem Diazobenzol zusammengebracht, so geht es nach Griess[2] in Oxytetrazobenzol über, welches daher auch beim Zusammenbringen von Diazobenzolnitrat mit kohlensaurem Baryt gebildet wird. Mit Diazotoluol entsteht Azotoluoloxyazobenzol: $C_{19}H_{16}N_4O$, welches aus Alkohol in kleinen braungelben, bei 110⁰ schmelzenden Wärzchen krystallisirt. Das Oxyazobenzol wird von Fünffachchlorphosphor nach Kekulé und C. Hidegh[3] bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen; bei etwa 100⁰ entweicht Salzsäure, und es bildet sich ein rothbraunes, beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel. Wird dasselbe mit Wasser behandelt und das Reaktionsprodukt aus Alkohol umkrystallisirt, so erhält man lange, orangegelbe, bei 145⁰ schmelzende Nadeln, die sich kaum in Wasser, schwer in siedendem Alkohol lösen und die Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}N_2O_2$, besitzen. Das Oxyazobenzol ist ein gelbrother Farbstoff, worauf Griess[4] schon in seiner ersten Publikation über dasselbe aufmerksam machte. Für die Technik besitzt es jedoch ebensowenig wie die aus ihm dargestellte, unten beschriebene Sulfosäure (Tropäolin Y) Wichtigkeit. Schwefelammonium verwandelt das Oxyazobenzol nach Griess in eine weisse, schmale Blättchen bildende Base.

Das Oxyazobenzol liefert beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure nach Griess[5] dieselbe Oxyazobenzolmonosulfosäure, welche auch aus Diazobenzolsulfosäure und Phenol entsteht.

Lancastergelb[6]: $$C_{12}H_8N_4O_6 = C_6H_2\begin{cases}(NO_2)\\ OH\\ N{=}N.C_6H_4.OH\end{cases}.$$

Dieser im Jahre 1875 von P. Griess erhaltene Farbstoff entsteht durch Vermischen von Diazonitrophenol mit einer alkalischen Lösung von Phenol. Der Farbstoff ist selbst in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich. Von Kalilauge und Ammoniak wird er leicht mit gelbrother Farbe aufgenommen. Aus dieser Lösung scheidet Salzsäure den Farbstoff (freie Säure) als roth-

[1]) Ber. (1873) **6**, 560. — [2]) Ibid. (1876) **9**, 628. — [3]) Ibid. (1870) **3**, 235. — [4]) Ann. (1866) **137**, 88. — [5]) Ber. (1878) **11**, 2191. — [6]) Privatmittheilung von Griess; vergl. D. R.-P. Nr. 3224 vom 12. März 1878 ab; s. S. 69.

braunen Niederschlag ab. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit rothgelber Farbe; auf Wasserzusatz scheidet er sich wieder aus.

Der Farbstoff färbt Seide namentlich im Seifenbade sehr schön gelbbraun.

$$\text{Orcellin: } C_{12}H_8N_4O_7 = C_6H_2\begin{cases}(OH)\\(NO_2)_2\\N{=}N.C_6H_3(OH)_2\end{cases}.$$

Der auch als Fond rouge bezeichnete Farbstoff wurde im Jahre 1877 von P. Griess, Nölting, Boasson und Bohlen und Witt durch Zusammenbringen von Diazodinitrophenol mit Resorcin dargestellt. (Vergl. D. R.-P. Nr. 3224.)

$$\text{Anilin-azo-p-kresol: } C_6H_5.N{=}N[3]C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[4]OH\end{cases},$$

wurde zuerst von Mazzara[1]) erhalten, und dann näher von C. Liebermann und St. v. Kostanecki[2]) beschrieben.

Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prachtvoll goldglänzenden, dem Mussivgold ähnlichen, gestreckten Blättchen, welche bei 108° schmelzen. In kleinen Mengen vorsichtig erhitzt verflüchtigt es sich fast unzersetzt. In kaltem Alkali ist es vollständig löslich. Von koncentrirter Schwefelsäure wird es mit braunrother Farbe aufgenommen. In kaltem Alkohol ist es nicht löslich. Thierische Faser wird durch den Farbstoff licht kanariengelb gefärbt.

Neben diesem Produkt entsteht nach Liebermann und St. v. Kostanecki noch eine in Alkali unlösliche alkalifreie Verbindung, die braune Nadeln bildet und sich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol reinigen lässt.

Sudan G [A]: $C_{12}H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.N{=}N.C_6H_3(OH)_2$.

Das von Baeyer und Jäger[3]) zuerst dargestellte Anilin-azoresorcin entsteht bei der Einwirkung von salzsaurem Diazobenzol auf Resorcin und wird als Sudan G in den Handel gebracht. Es bildet ein braunes Pulver, welches in Wasser kaum löslich ist. Natronlauge löst es mit brauner, koncentrirte Schwefelsäure mit braungelber Farbe. In Alkohol ist der Farbstoff löslich. Er dient zum Färben von Spirituslacken, Oelen, Kerzen etc.

Sudan I [A]: $C_{16}H_{12}N_2O = C_6H_5.N{=}N.C_{10}H_6[\beta]OH$,

entsteht bei der Einwirkung von salzsaurem Diazobenzol auf β-Naphtol. Der zum Färben von Spirituslacken, Oelen etc. benutzte Farbstoff bildet ein ziegelrothes, in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches Pulver. Koncentrirte Schwefelsäure löst ihn mit fuchsinrother Farbe. Auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung fällt ein orangegelber Niederschlag.

---

[1]) Gazzetta chimica ital. 9, 124. — [2]) Ber. 17, 131. — [3]) Ber. (1875) 8, 151.

Sudan II [A]: $C_{18}H_{16}N_2O = C_6H_3(CH_3)_2N{=}N.C_{10}H_6(OH)$.

Dieser auch Roth B [B] genannte, zum Färben von Spirituslacken, Oelen etc. dienende Farbstoff entsteht bei der Einwirkung von salzsaurem Diazoxylol auf β-Naphtol und bildet ein braunes, in Wasser unlösliches Pulver. Koncentrirte Schwefelsäure löst das letztere mit fuchsinrother Farbe. Auf Zusatz von Wasser entsteht ein rothgelber Niederschlag.

Sudanbraun [A]: $C_{20}H_{14}N_2O = C_{10}H_7[\alpha]N{=}N.C_{10}H_6(OH)$,

entsteht nach dem Patent Nr. 5411 der Badischen Anilin- und Sodafabrik (s. S. 71) bei der Einwirkung von salzsaurem α-Diazonaphtalin auf α-Naphtol. Es kommt auch unter dem Namen Pigmentbraun [B] in den Handel und bildet ein braunes, in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches Pulver. Koncentrirte Schwefelsäure löst den für Lackfarben, Seifen etc. gebrauchten Farbstoff mit blauer Farbe.

Ein isomerer, aus salzsaurem β-Diazonaphtalin und β-Naphtol hergestellter Farbstoff von der Formel: $C_{10}H_7[\beta]N{=}N{-}C_{10}H_6[\beta]OH$ kommt als

Karminnaphte in den Handel. Er wurde 1880 von Forel dargestellt und bildet ein rothbraunes, in Wasser unlösliches, in Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe lösliches Pulver.

Azarin S [M]: $C_{16}H_{15}Cl_2N_3O_5S = C_6H_2\begin{cases}Cl_2\\OH\\NH{-}N\begin{cases}SO_3NH_4\\C_{10}H_6(OH)\end{cases}\end{cases}$,

entsteht nach dem deutschen Patent Nr. 29067 [1]) bei der Einwirkung von Ammoniumdisulfit [2]) auf das Kombinationsprodukt von Diazodichlorphenol und β-Naphtol.

Der Farbstoff bildet eine gelbe, dem Alizarin ähnlich aussehende Paste, welche nach schwefliger Säure riecht. In Wasser ist er schwer mit gelber Farbe löslich. Die Lösung wird durch Salzsäure orangegelb. Natronlauge bringt in der Lösung einen violetten Niederschlag hervor, welcher sich beim Kochen auflöst.

---

[1]) Vergl. S. 92. — [2]) Vergl. S. 148 und A. Spiegel, Ber. (1885) 18, 1479. Es ist unbestimmt, wie das Ammoniumdisulfit sich an die —N=N—-Gruppe anlagert, ob also z. B. dem Azarin die obige Formel oder die Formel $C_6H_2Cl_2(OH)N(SO_3.NH_4){-}NH.C_{10}H_6(OH)$ zukommt.

In koncentrirter Schwefelsäure ist der Farbstoff mit fuchsinrother Farbe löslich.

Ueber die Anwendung des Azarins vergl. S. 148.

---

4. Sulfosäuren der Oxyazoverbindungen.

Die Sulfosäuren der Oxyazoverbindungen entstehen durch Kombination von:

a) Diazoverbindungen mit Phenolsulfosäuren,
b) Sulfosäuren der Diazoverbindungen mit Phenolen,
c) Sulfosäuren von Diazoverbindungen mit Phenolsulfosäuren

oder

d) Sulfuration von Oxyazoverbindungen.

Nur die ersten drei Bildungsweisen werden, weil in der Technik angewendet, hier besprochen.

a) Monoazofarbstoffe aus Diazoverbindungen und Phenolsulfosäuren.

Tropäolin 0000: $C_{16}H_{11}N_2O_4SNa = C_6H_5.N{=}N.C_{10}H_5\begin{cases}[\alpha]OH \\ SO_3Na\end{cases}$,

entsteht bei der Einwirkung von salzsaurem Diazobenzol auf α-Naphtolsulfosäure N W. Dieser von Witt[1]) im Jahre 1877 entdeckte Farbstoff bildet ein rothbraunes, in Wasser ziemlich schwer lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in der Lösung einen gelbrothen Niederschlag, Natronlauge eine orangegelbe Färbung. Von koncentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit fuchsinrother Farbe gelöst, auf Zusatz von Wasser erfährt die Nüance keine wesentliche Aenderung. Der Farbstoff ist kein Handelsprodukt.

Kochenillescharlach G [Sch]:

$$C_{16}H_{11}N_2O_4SNa = C_6H_5.N{=}N.C_{10}H_5\begin{cases}[\alpha]OH \\ SO_3Na\end{cases}.$$

Dieser dem vorigen Farbstoff isomere Körper wurde 1883 von Gaess[2]) bei der Einwirkung von salzsaurem Diazobenzol auf die α-Naphtolsulfosäure C dargestellt.

Er bildet ein ziegelrothes, mit gelbrother Farbe in Wasser lösliches Pulver. Salzsäure verursacht einen rothen Niederschlag, Natronlauge eine orangegelbe Fällung. Von koncentrirter Schwefel-

---

1) Ber. (1879) 12, 259. — 2) Monit. 1884, 335.

säure wird der Farbstoff mit kirschrother Farbe gelöst; auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung entsteht ein braunrother Niederschlag.

Ponceau 4 GB [A]:

$$C_{16}H_{11}N_2O_4SNa = C_6H_5.N{=}N.C_{10}H_5\begin{cases}[\beta]OH\\ SO_3Na\end{cases}.$$

Dieser zuerst im Jahre 1878 von Griess[1]) aus salzsaurem Diazobenzol und der β-Naphtolmonosulfosäure Schäffer's dargestellte Farbstoff wird auch als Kroceïnorange [By], [K] oder Brillantorange [M] in den Handel gebracht.

Der Farbstoff ist ein feurig rothes Pulver, welches sich in Wasser mit orangegelber Farbe löst. Salzsäure fällt aus dieser Lösung einen gelbbraunen Niederschlag; Natronlauge verursacht eine braungelbe Färbung. Von koncentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit orangegelber Farbe gelöst; auf Zusatz von Wasser entsteht ein gelbbrauner Niederschlag.

Ponceau 2G [M], [A], [B]:

$$C_{16}H_{10}N_2O_7S_2Na_2 = C_6H_5.N{=}N.C_{10}H_4\begin{cases}[\beta]OH\\ (SO_3Na)_2\end{cases},$$

entsteht bei der Einwirkung von salzsaurem Diazobenzol auf R-Salz. Es wurde im Jahre 1878 von Baum entdeckt und von Meister, Lucius und Brüning[2]) patentirt. Der Farbstoff bildet ein feurig rothes Pulver, welches sich in Wasser mit rothgelber Farbe auflöst. Durch Salzsäure wird er wenig verändert, mit Natronlauge wird die Lösung etwas gelber. Koncentrirte Schwefelsäure löst ihn mit kirschrother Farbe; auf Zusatz von Wasser wird die Lösung rothgelb.

Orange G [M], [A], [B]:

$$C_{16}H_{10}N_2O_7S_2Na_2 = C_6H_5.N{=}N.C_{10}H_4\begin{cases}OH\\ (SO_3Na)_2\end{cases},$$

ist dem vorigen Farbstoff isomer und entsteht bei der Einwirkung von salzsaurem Diazobenzol auf das G-Salz. Er löst sich in koncentrirter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. Die Nüance wird auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung nicht verändert.

Orange III [P]: $C_{16}H_9N_3O_9S_2Na_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]NO_2\\ [3]N{=}N\end{cases}\left.\begin{matrix}\\ (SO_3Na)_2\\ OH\end{matrix}\right\}C_{10}H_4,$

entsteht nach Roussin und Poirrier[3]) bei der Einwirkung von salzsaurem m-Nitrodiazobenzol auf β-Naphtoldisulfosäure R und

---

[1]) Ber. (1878) 11, 2197. — [2]) D.R.-P. Nr. 3229 vom 24. April 1878; Ind. (1878) 1, 411; vergl. S. 70. — [3]) D. R.-P. Nr. 6715; vergl. S. 71.

bildet ein rothgelbes, in Wasser lösliches Pulver. Salzsäure bringt in dieser Lösung einen orangegelben Niederschlag hervor, welcher in viel Wasser löslich ist. Durch Natronlauge wird die Lösung gelbbraun. Mit koncentrirter Schwefelsäure entsteht eine orangegelbe Lösung; auf Zusatz von Wasser zu derselben entsteht zuerst ein orangegelber Niederschlag, dann Lösung.

Kochenillescharlach 2 R [Sch]:

$$C_{17}H_{13}N_2O_4SNa = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\N{=}N.C_{10}H_5\begin{cases}[\alpha]OH\\SO_3Na\end{cases}\end{cases},$$

wird bei der Einwirkung von salzsaurem Diazotoluol auf α-Naphtolmonosulfosäure C gebildet. Der von Schöllkopf und Co. in Buffalo in den Handel gebrachte Farbstoff ist zinnoberroth. Er löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser. Auf Zusatz von Salzsäure zu dieser Lösung scheiden sich rothe Flocken ab. Natronlauge giebt eine orangegelbe Lösung. Von koncentrirter Schwefelsäure wird er mit fuchsinrother Farbe aufgenommen; auf Zusatz von Wasser fallen rothe Flocken aus.

Orange GT [By]:

$$C_{17}H_{13}N_2O_4SNa = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\N{=}N.C_{10}H_5\begin{cases}[\beta]OH\\SO_3Na\end{cases}\end{cases},$$

wird bei der Einwirkung von salzsaurem Diazotoluol auf die β-Naphtolsulfosäure S erhalten und bildet ein scharlachrothes, in Wasser mit orangegelber Farbe lösliches Pulver. Salzsäure scheidet aus der Lösung die freie Säure als braune, ölige Tropfen ab. Natronlauge färbt die Lösung braunroth. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit fuchsinrother Farbe.

Als Ponceau GT und Ponceau RT werden zwei Azofarbstoffe bezeichnet, welche durch Einwirkung von Diazotoluolchlorid auf β-Naphtoldisulfosäure G, resp. β-Naphtoldisulfosäure R entstehen.

Azokoccin 2 R [A]:

$$C_{18}H_{15}N_2O_4SNa = C_6H_3\begin{cases}(CH_3)_2\\N{=}N.C_{10}H_5\begin{cases}[\alpha]OH\\SO_3Na\end{cases}\end{cases},$$

entsteht bei der Einwirkung von salzsaurem Diazoxylol auf die α-Naphtolsulfosäure N W. Der ein rothbraunes Pulver bildende Farbstoff ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Salzsäure bringt in der Lösung braunrothe Flocken hervor, Natronlauge färbt sie braungelb. Durch koncentrirte Schwefelsäure wird der Farbstoff mit fuchsinrother Farbe gelöst. Auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung entsteht ein braunrother Niederschlag.

Der Farbstoff wird in der Seidenfärberei angewendet. Auf Wolle giebt er ein walkechtes Roth.

Mit dem soeben beschriebenen Farbstoff isomer ist der

Kochenillescharlach 4 R [Sch]: $C_{18}H_{15}N_2O_4SNa$,

von Schöllkopf und Co. in Buffalo. Er entsteht bei der Einwirkung von salzsaurem Diazoxylol auf Cleve's α-Naphtolsulfosäure und bildet ein feurig rothes, in Wasser schwer lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in dieser Lösung einen rothbraunen Niederschlag; durch Natronlauge wird die Lösung gelbroth. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff fuchsinroth; auf Zusatz von Wasser entsteht ein rother Niederschlag.

Scharlach G R [A], **Scharlach R** [By]:

$$C_{18}H_{15}N_2O_4SNa = C_6H_3\begin{cases}(CH_3)_2\\N{=}N.C_{10}H_5\begin{cases}[\beta]OH\\SO_3Na\end{cases}\end{cases},$$

entsteht bei der Einwirkung von salzsaurem Diazoxylol auf die β-Naphtolmonosulfosäure Schäffer's und bildet ein zinnoberrothes Pulver, welches sich in Wasser mit rothgelber Farbe auflöst. Salzsäure scheidet aus dieser Lösung einen braunrothen Niederschlag aus. Durch Natronlauge ändert sich die Farbe der Lösung nicht. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit kirschrother Farbe; auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung entsteht ein braunrother Niederschlag.

Der Farbstoff dient zum Färben von Wolle und zur Darstellung von Lackfarben (Erdfarben).

Wollscharlach R [Sch]:

$$C_{18}H_{14}N_2O_7S_2Na_2 = C_6H_3\begin{cases}(CH_3)_2\\N{=}N.C_{10}H_4\begin{cases}[\alpha]OH\\(SO_3Na)_2\end{cases}\end{cases},$$

entsteht bei der Einwirkung von salzsaurem Diazoxylol auf die α-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 40571 von Schöllkopf und Co[1]. Der Farbstoff kommt als ein braunrothes Pulver in den Handel, welches sich in Wasser mit gelbrother Farbe auflöst. Salzsäure färbt diese Lösung mehr blauroth, Natronlauge mehr gelbroth. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit kirschrother Farbe.

---

[1]) Vergl. S. 113.

Ponceau 2 R [M], [A], [B]:

$$C_{18}H_{14}N_2O_7S_2Na_2 = C_6H_3\begin{cases}(CH_3)_2\\N{=}N.C_{10}H_4\begin{cases}[\beta]OH\\(SO_3Na)_2\end{cases}\end{cases}.$$

Der in sehr grossen Mengen als Ersatz für Kochenille dargestellte Farbstoff entsteht nach einem Patente der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning[1]) in Höchst durch Einwirkung von salzsaurem Diazo-m-xylol auf β-Naphtoldisulfosäure R.

Darstellung. Es werden 6,5 kg Xylidin in 12 kg Salzsäure von 20° B. und 100 kg Wasser gelöst und zu dieser Lösung unter Abkühlung 4,5 kg salpetrigsaures Kalium von 100 Proc. zugesetzt. Die Lösung des so erhaltenen salzsauren Diazoxylols wird dann in eine Lösung von 20 kg β-naphtol-Δ-disulfosaurem Natrium (Salz R) in 200 kg Wasser und 10 kg Ammoniaklösung von 10 Proc. einfliessen gelassen. Hierbei scheidet sich der Farbstoff als hellrothe Paste ab. Er wird durch Auflösen in Wasser und Aussalzen gereinigt, abfiltrirt und getrocknet.

Der Farbstoff bildet ein rothes, in Wasser leicht lösliches Pulver. Die wässerige Lösung des Farbstoffs wird auf Zusatz von Säure nicht verändert. Natronlauge färbt sie gelbroth. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit rother Farbe; auf Zusatz von Wasser entsteht eine rothgelbe Lösung.

Wolle wird in saurem Bade (mit Schwefelsäure und Glaubersalz oder Weinsteinpräparat) gefärbt. Um ein feuriges Scharlach zu erzielen, setzt man etwas Zinnsolution zu.

Als Scharlach G wird ein Farbstoff bezeichnet, welcher entsteht, wenn man das Xylidin aus den Mutterlaugen mit R-Salz kombinirt.

Ponceau 3 R (und **Ponceau 4 R**) [M], [A] [B]:

$$C_{19}H_{16}N_2O_7S_2Na_2 = C_6H_2\begin{cases}[5]\,CH_3\\[4]\,CH_3\\[2]\,CH_3\\[1]\,N{=}N.C_{10}H_4\begin{cases}[\beta]OH\\(SO_3Na)_2\end{cases}\end{cases},$$

wird nach dem Patent Nr. 3229 von Meister, Lucius und Brüning bei der Einwirkung von salzsaurem Diazo-ψ-kumol auf β-Naphtoldisulfosäure R erhalten. Der aus reinem ψ-Kumidin hergestellte Körper heisst Ponceau 4 R.

Dieser von Baum im Jahre 1878 entdeckte Farbstoff bildet ein braunrothes, in Wasser leicht lösliches Pulver, dessen Lösung von Salzsäure nicht verändert, von Natronlauge gelber gefärbt wird.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 3229 vom 24. April 1878; Ind. (1878) 1, 411.

Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit kirschrother Farbe, welche sich bei Zusatz von Wasser nicht ändert.

Ganz ähnlich verhält sich ein nach demselben Patent hergestellter und ebenfalls unter dem Namen Ponceau 3 R [M] in den Handel gebrachter Farbstoff. Derselbe hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}N_2S_2O_7Na_2$ und wird durch Kombination von Diazoäthyldimethylbenzol mit β-Naphtoldisulfosäure R erhalten.

Anisolroth: $C_{17}O_{14}N_2SO_5Na = C_6H_4\begin{cases}[2]O.CH_3\\ [1]N{=}N.C_{10}H_5\begin{cases}[\beta]OH\\ SO_3Na\end{cases}\end{cases}$,

ist das Natronsalz der o-Anisidin-azo-β-naphtolmonosulfosäure.

Darstellung[1]). 10 kg Anisidin werden in 30 kg koncentrirter Salzsäure und 200 Liter Wasser gelöst und mit einer Lösung von 5,61 kg Natriumnitrit behandelt. Die so erhaltene Diazoverbindung lässt man auf eine alkalische Lösung von 18,20 kg β-naphtolsulfosaurem Natron einwirken. Der Farbstoff scheidet sich als rother Niederschlag ab, wird durch Kochsalz vollständig ausgefällt, filtrirt und getrocknet.

Das Verhalten des Farbstoffs gegen Salzsäure, Natronlauge und koncentrirte Schwefelsäure ist dem des Ponceau 3 R sehr ähnlich.

Phenetolroth[2]): $C_{18}H_{14}N_2O_8S_2Na_2 = C_6H_4\begin{cases}O.C_2H_5\\ N{=}N\end{cases}\left.\begin{matrix}\\ OH[\beta]\\ (SO_3Na)_2\end{matrix}\right\}C_{10}H_4$,

welches auch als Koccinin [M] in den Handel kommt, bildet ein braunrothes, in Wasser lösliches Pulver.

Darstellung. Das Amidophenetol, welches zur Bereitung dieses Farbstoffes erforderlich ist, wird aus Nitrophenetol (aus Nitrophenolkalium und Bromäthyl) dargestellt. Es werden dann 7,2 kg Amidophenetol in 12 kg Salzsäure von 20° B. und 100 kg Wasser gelöst, und zu dieser Lösung 4,5 kg Natriumnitrit zugesetzt. Das erhaltene Gemenge lässt man dann in eine Lösung von 20 kg R-Salz (s. Bd. I, S. 641) in 200 Liter Wasser und 10 kg Ammoniak von 10 Proc. einlaufen. Der Farbstoff scheidet sich ab und wird durch Auflösen in Wasser und Ausfällen mit Kochsalz gereinigt.

Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade roth.

Buffalo Rubin [Sch]:

$$C_{20}H_{12}N_2O_7S_2Na_2 = C_{10}H_7[\alpha]N{=}N.C_{10}H_4\begin{cases}[\alpha]OH\\ (SO_3Na)_2\end{cases},$$

wird durch Einwirkung von salzsaurem α-Diazonaphtalin auf die nach Patent Nr. 40 571 (S. 113) dargestellte α-Naphtoldisulfosäure erhalten.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 12 451 vom 3. Januar 1879 ab; vergl. S. 73; Englisches Patent Nr. 4726/1878; Amerikanisches Patent Nr. 213 563, 213 564. — [2]) D. R.-P. Nr. 7217 vom 3. December 1878 (Zusatz zu D. R.-P. Nr. 3229 vom 24. April 1878); vergl. S. 72.

Der Farbstoff bildet ein braunes, in Wasser mit fuchsinrother Farbe lösliches Pulver. Auf Zusatz von Natronlauge oder von Salzsäure zu dieser Lösung entsteht keine Farbenänderung. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; durch Wasser wird die Lösung fuchsinroth.

Pikraminsäure-azo-naphtolsulfosäuren:

$$C_6H_2\begin{cases}OH\\(NO_2)_2\\N{=}N.C_{10}H_5\begin{cases}OH\\SO_3H\end{cases}\end{cases},$$

wurden von Griess[1]) durch Kombination des aus 10 Thln. Pikraminsäure bereiteten Diazodinitrophenols mit der rohen, aus 7,25 Thln. Naphtol (α- oder β-) dargestellten Naphtolsulfosäure erhalten. Letztere wird durch Erhitzen von Naphtol mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade gewonnen. Der Farbstoff wird mit Kochsalz ausgefällt, filtrirt, gepresst und getrocknet. Er färbt braunviolett.

Koccinin B [M]:

$$C_{18}H_{14}N_2O_8S_2Na_2 = C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[4]O.CH_3\\[3]N{=}N.C_{10}H_4\begin{cases}[\beta]OH\\(SO_3Na)_2\end{cases}\end{cases},$$

entsteht nach einem Patente der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning[2]) bei der Einwirkung des salzsauren Diazokresolmethyläthers auf β-Naphtoldisulfosäure R.

Der Farbstoff bildet ein dunkelrothes Pulver, welches in Wasser mit kirschrother Farbe löslich ist. Durch Salzsäure wird die Lösung etwas dunkler. Natronlauge bewirkt einen braunen Niederschlag, welcher in Wasser mit rothbrauner Farbe löslich ist. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit kirschrother Farbe, welche auf Zusatz von Wasser nicht verändert wird.

Als **Kresolroth** kommt ein aus Amido-o-kresoläthyläther und R-Salz erhaltener Farbstoff in den Handel.

Naphtorubin [By]:

$$C_{20}H_{12}N_2O_7S_2Na_2 = C_{10}H_7[\alpha]N{=}N.C_{10}H_4\begin{cases}OH\\(SO_3Na)_2\end{cases},$$

entsteht bei der Einwirkung von salzsaurem Diazonaphtalin auf die nach dem Patent Nr. 38 281 erhaltene Naphtoldisulfosäure. Letztere bildet sich durch Erhitzen von Naphtalintrisulfosäure mit Aetznatron.

Der Farbstoff ist ein braunes, in Wasser mit blaurother Farbe lösliches Pulver. Die Farbe der Lösung bleibt auf Zusatz von Salz-

---

[1]) D. R.-P. Nr. 3224 vom 12. März 1878; vergl. S. 69. — [2]) D. R.-P. Nr. 7217 vom 3. December 1878 ab.

säure unverändert, Natronlauge macht sie gelbroth. In koncentrirter Schwefelsäure löst der Farbstoff sich mit violetter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser schlägt diese Farbe in Roth um. Wolle wird in saurem Bade mit dem Farbstoff roth gefärbt.

Bordeaux B [A], [M] oder **Echtroth B** [B]:

$$C_{20}H_{12}N_2O_7S_2Na_2 = C_{10}H_7.N{=}N.C_{10}H_4\begin{cases}[\beta]OH\\(SO_3Na)_2\end{cases},$$

entsteht nach dem Patent Nr. 3229 (vergl. S. 70) durch Einwirkung von salzsaurem Diazonaphtalin auf β-Naphtoldisulfosäure R.

Der im Jahre 1878 von Baum entdeckte Farbstoff stellt ein braunes Pulver dar, welches sich in Wasser mit fuchsinrother Farbe auflöst. Salzsäure lässt die Lösung unverändert, Natronlauge macht sie gelbbraun. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe, welche auf Zusatz von Wasser fuchsinroth wird.

Krystallponceau 6 R [C], **Krystallponceau** [B], [M], **Neukoccin R** [A]:

$$C_{20}H_{12}N_2O_7S_2Na_2 = C_{10}H_7.N{=}N.C_{10}H_4\begin{cases}[\beta]OH\\(SO_3Na)_2\end{cases},$$

entsteht bei der Einwirkung von salzsaurem Diazonaphtalin auf eine koncentrirte alkalische Lösung von reiner β-Naphtoldisulfosäure G. Der Farbstoff bildet braunrothe, goldglänzende Krystalle, welche in Wasser mit ponceaurother Farbe löslich sind. Salzsäure bewirkt in dieser Lösung einen krystallinischen Niederschlag. Auf Zusatz von Natronlauge färbt sie sich hellbraun. In koncentrirter Schwefelsäure löst der Farbstoff sich mit violetter Farbe, welche auf Zusatz von Wasser sich in Scharlachroth verwandelt.

Thiorubin [D]:

$$C_{24}H_{19}N_3O_7S_3Na_2 = S\begin{cases}C_6H_3\begin{cases}[4]CH_3\\[1]N{=}N.C_{10}H_4\begin{cases}[\beta]OH\\(SO_3Na)_2\end{cases},\end{cases}\\C_6H_3\begin{cases}[1]NH_2\\[4]CH_3\end{cases}\end{cases}$$

entsteht bei der Einwirkung von Amidodiazothiotoluol auf β-Naphtoldisulfosäure R (vergl. D. R.-P. Nr. 34299 und D. R.-P. Nr. 35790). Der Farbstoff bildet ein rothbraunes Pulver, welches sich in Wasser mit fuchsinrother Farbe auflöst. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung entsteht ein gelbbrauner Niederschlag, Natronlauge macht die Lösung etwas blauer. Der Farbstoff löst sich in koncentrirter Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe; beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein gelbbrauner Niederschlag.

b) Monoazofarbstoffe aus Sulfosäuren von Diazoverbindungen und Phenolen.

Tropäolin Y: $C_{12}H_9N_2O_4SNa = C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} [4] SO_3Na \\ [1] N = N [1] \\ OH [4] \end{matrix} \right\} C_6H_4$.

Der Farbstoff wurde zuerst im Jahre 1873 von Tschirvinsky[1]) durch Sulfuriren von Oxyazobenzol (S. 207) dargestellt (vergl. unten); 1875 erhielt ihn Griess durch Einwirkung von p-Diazobenzolsulfosäure auf Phenol. Nach dieser Methode wurde er eine Zeit lang technisch dargestellt.

Darstellung. Nach Griess[2]) wird die freie Säure des Farbstoffs in folgender Weise dargestellt. In eine Lösung von Phenol in der zehnfachen Menge einer zehnprocentigen Kalilauge wird eine dem Phenol äquivalente Menge von p-Diazobenzolsulfosäure (aus Sulfanilsäure) nach und nach unter Umrühren eingetragen. Die in Folge der Reaktion sich tief gelbroth färbende Flüssigkeit wird kurze Zeit der Ruhe überlassen und hiernach in der Hitze mit Essigsäure übersättigt, worauf beim Erkalten eine reichliche Ausscheidung hellgelber Blättchen erfolgt, welche sich als das saure Kaliumsalz der darzustellenden Verbindung erweisen. Durch Abfiltriren werden die ausgeschiedenen Krystalle von der Mutterlauge getrennt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser mit wenig Thierkohle gereinigt. Um die freie Säure darzustellen, wird die heisse wässerige Lösung des Kaliumsalzes mit überschüssiger starker Salzsäure versetzt, worauf die Säure sich krystallinisch abscheidet. Sie wird durch Abfiltriren und Umkrystallisiren aus kochendem, wenig salzsäurehaltigem Wasser gereinigt.

Die Säure ist leicht in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Aether und Salzsäure löslich und krystallisirt aus koncentrirter, wässeriger Lösung in gelbrothen Prismen mit stark violettem Flächenschimmer. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Entwickelung stechend riechender Dämpfe und Hinterlassung schwer verbrennbarer Kohle. Mit Salpetersäure, selbst verdünnter, entstehen leicht Zersetzungsprodukte, wohl Nitrophenole; Zinn und Salzsäure führt sie in Sulfanilsäure und p-Amidophenol über.

Koncentrirte Schwefelsäure löst die Säure mit braungelber Farbe auf; beim Verdünnen wird die Lösung gelb.

Salze. Mit Basen bildet die Oxyazobenzolsulfosäure saure und neutrale, meist gut krystallisirende Salze.

Das saure Kaliumsalz: $C_{12}H_9N_2SO_4K$, krystallisirt in stark glänzenden, gelben, zarten, rhombischen oder sechsseitigen Blättchen, welche gewöhnlich unvollkommen ausgebildet sind und sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser lösen. Das saure Natriumsalz: $C_{12}H_9N_2SO_4Na$, kam als Tropäolin Y in den Handel; es hat technisch keine Bedeutung, weil die Farbe zu schwach und nicht besonders schön ist. Das Handelsprodukt bildete ein blassgelbes, in koncentrirter Schwefelsäure mit bräunlich gelber Farbe lösliches Pulver. Das Calciumsalz ist in Wasser schwer löslich. Das saure Baryumsalz: $(C_{12}H_9N_2SO_4)_2Ba + 5H_2O$, ist in Wasser, selbst

---

[1]) Ber. (1873) **6**, 561. — [2]) Ber. (1876) **9**, 630; (1878) **11**, 2192; vergl. Ber. (1879) **12**, 259.

kochendem, sehr schwer löslich und krystallisirt in rothgelben, mikroskopischen Täfelchen. Das in kochendem Wasser nur sehr schwer lösliche neutrale Baryumsalz: $C_{12}H_8N_2SO_4Ba$, ist ein orangefarbiger Niederschlag. Das Magnesiumsalz krystallisirt mit 3 Mol. H_2O, das Kupfersalz ist in Wasser leicht löslich.

Nach Griess ist die aus Phenol und Diazobenzolsulfosäure erhaltene Verbindung identisch mit der von Tschirvinsky[1]) aus Oxyazobenzol und Schwefelsäure entstehenden Sulfosäure. Nach Limpricht und Wilsing[2]) scheint jedoch unter diesen Bedingungen eine isomere Säure zu entstehen.

m-Sulfanilsäure-azo-phenol: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[4]OH\\ [1]N{=}N[1]\\ SO_3H[3]\end{matrix}\right\}C_6H_4$, resp. dessen Natronsalz entsteht, wenn man die aus m-Amidobenzolsulfosäure dargestellte m-Diazobenzolsulfosäure auf eine alkalische Lösung von Phenol einwirken lässt.

Sie ist leicht in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung in fünfseitigen, langen, schmalen, violett schimmernden Blättchen. Von Zinn und Salzsäure wird sie in m-Amidobenzolsulfosäure und p-Amidophenol verwandelt.

Das saure Kaliumsalz: $C_{12}H_9N_2SO_4K$, krystallisirt in langen Nadeln.

p-Sulfanilsäure-azo-o-nitrophenol: $\begin{matrix}C_6H_3\left\{\begin{matrix}[4]OH\\ [3]NO_2\\ [1]N\end{matrix}\right.\\ \quad\|\\ C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]N\\ [4]SO_3H\end{matrix}\right.\end{matrix}$,

entsteht nach Griess[3]) bei der Einwirkung von p-Diazobenzolsulfosäure auf Orthonitrophenol und krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln.

Resorcingelb [A]: $C_{12}H_9N_2O_5SNa = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[4]SO_3Na\\ [1]N{=}N[1]\\ OH[4]\\ OH[2]\end{matrix}\right\}C_6H_3$.

Der Farbstoff wurde 1875 von Griess[4]) durch Einwirkung von p-Diazobenzolsulfosäure auf Resorcin, 1876 von Witt durch Sulfuriren von Anilin-azo-resorcin erhalten.

Die Darstellung geschieht nach dem zuerst genannten Verfahren. Der Farbstoff, welcher auch unter den Namen *Jaune acide*, *Tropäolin O*, *Tropäolin R*, *Chryseolin*, *Chrysoïn*, *Gelb T* [Bi] oder *Goldgelb* [By] in den Handel kommt, bildet ein braunes, in Wasser mit röthlich gelber Farbe lösliches Pulver. Ein Zusatz von Salzsäure zu der Lösung bewirkt keine Farbenänderung; Natronlauge macht sie röthlichbraun. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelber Farbe, welche auf Zusatz von Wasser röthlichgelb wird.

---

[1]) Ber. (1873) **6**, 560. — [2]) Ber. (1882) **15**, 1295; (1883) **16**, 239; Ann. (1882) **215**, 228. — [3]) Ber. (1878) **11**, 2195. — [4]) Ber. (1878) **11**, 2195.

Die freie Säure des Farbstoffs, welche auf Zusatz von starker Salzsäure zu der Farbstofflösung erhalten wird, ist schwer in Wasser, Alkohol und Aether löslich und krystallisirt in spitzen, rhombischen, oft nadelförmig verlängerten Blättchen, die im auffallenden Lichte stahlblau, im durchfallenden rubinroth erscheinen. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure erleidet sie Zersetzung. Durch Zinn und Salzsäure wird sie in Sulfanilsäure und Amidoresorcin gespalten. Von koncentrirter Schwefelsäure wird sie mit gelber Farbe aufgenommen.

Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade röthlichgelb. Er verträgt viel Säure.

Das saure Kaliumsalz: $C_{12}H_9N_2SO_5K$, krystallisirt in rothgelben, rhombischen oder sechsseitigen Blättchen, welche schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind. Das Kalksalz bildet schwerlösliche, goldgelbe Blättchen. Das saure Barytsalz: $(C_{12}H_9N_2SO_5)_2Ba$, krystallisirt mit $4^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

α-Naphtolorange:

$$C_{16}H_{11}N_2O_4SNa = C_6H_4\begin{cases}[4]SO_3Na\\ [1]N{=}N.C_{10}H_6[\alpha]OH\end{cases}.$$

Synonyma: Orange I, Tropäolin 000, Nr. 1.

Es entsteht nach Roussin, Griess (1876) und Witt (1877) durch Einwirkung von p-Diazobenzolsulfosäure auf eine alkalische Lösung von α-Naphtol und ist demnach das Natriumsalz des p-Sulfanilsäure-azo-α-naphtols: $C_6H_4\begin{cases}[4]SO_3Na\\ [1]N{=}N[\alpha]\\ \quad OH[\alpha]\end{cases}C_{10}H_6.$

Darstellung[1]). Man löst 40 g Sulfanilsäure und 12 g Soda in 3 Liter Wasser auf, fügt 20 g Kaliumnitrit in 800 g Wasser und dann 24 g koncentrirte Schwefelsäure in 800 g Wasser gelöst hinzu und lässt die erhaltene Mischung unter Umrühren in feinem Strahle in eine Lösung von 33 g α-Naphtol und 26 g Stangenkali in $2^1/_2$ Liter kalkfreiem Wasser einlaufen. Die Flüssigkeit nimmt eine tief dunkelrothe Farbe an. Auf Zusatz von Kochsalz wird das Alkalisalz des p-Sulfanilsäure-azo-α-naphtols als rother, krystallinischer Niederschlag ausgefällt. Letzterer wird abfiltrirt und aus möglichst wenig kochendem Wasser umkrystallisirt. Das Salz wird hierbei in langen, rothen Nadeln erhalten. Die Ausbeute ist die berechnete.

Der Farbstoff, welcher jetzt selten in den Handel kommt, bildet orangegelbe Blättchen, welche ziemlich leicht in Wasser löslich sind. Auf Wolle oder Seide giebt er in saurem Bade ein rothstichiges

---

1) Ann. (1882) 211, 61; Ber. (1881) 14, 1796. Ueber die Darstellung des Farbstoffs im Grossen vergl. O. Mühlhäuser, Dingl. (1887) 264, 190.

Orange. Starke Säuren scheiden aus der Lösung des Farbstoffs die freie Säure in Gestalt schwarzer Blättchen aus. Alkalien geben eine karmoisinrothe Färbung; aus letzterem Grunde wird der Farbstoff wenig angewendet. Koncentrirte Schwefelsäure löst ihn mit fuchsinrother Farbe, welche auf Zusatz von Wasser rothbraun wird.

β-Naphtolorange[1]:

$$C_{16}H_{11}N_2O_4SNa = C_6H_4\begin{cases}[4]SO_3Na\\ [1]N{=}N[\alpha]C_{10}H_6[\beta]OH\end{cases}.$$

Synonyma: Orange II [B], Tropäolin 000 Nr. 2, Mandarin, Mandarin G extra [A], Chrysaureïn, Goldorange [By].

Der Farbstoff wurde 1875 von Roussin entdeckt.

Die Darstellung geschieht ganz in derselben Weise aus β-Naphtol, wie die des Orange I aus α-Naphtol.

Der Farbstoff ist leicht in heissem Wasser mit rothgelber Farbe löslich und krystallisirt daraus mit Krystallwasser in orangegelben Blättchen; beim Trocknen verliert er das Krystallwasser und geht in ein scharlachrothes Pulver über. Durch Alkalien werden seine Lösungen nicht verändert. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit rother Farbe; beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine orangegefärbte Lösung. Auf Zusatz von koncentrirter Salzsäure zu der alkoholischen Lösung scheidet sich die freie Säure in haarfeinen, rothen Nadeln ab. Mit Zinnchlorür entsteht Sulfanilsäure und α-Amido-β-naphtol. Das Kalksalz ist ziemlich schwer löslich, das Barytsalz fast unlöslich. Der Farbstoff wird entweder allein (orange) oder in Kombination mit Echtroth, Fuchsin S, Marron S oder Indigokarmin (für Braun und Modefarben) angewendet.

Beim Färben wird die Lösung des Orange II dem Färbebad heiss zugesetzt. Seide wird im gebrochenen Bastseifenbade gefärbt und mit wenig Schwefelsäure avivirt. Wolle wird mit Schwefelsäure oder Weinsteinpräparat gefärbt. Für Baumwolle dient als Beize zuerst zinnsaures Natrium, dann abgestumpfter Alaun. Man windet ab und bringt den Stoff, ohne ihn zu waschen, in das koncentrirte Färbebad.

Bromderivate des Mandarins.

Um eine andere Nüance des Mandarins darzustellen, wird dasselbe nach einem Patente[2]) der Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis bromirt.

---

[1]) Ber. (1877) **10**, 1378; (1878) **11**, 2198; (1880) **13**, 268. Ueber die Darstellung des Farbstoffs im Grossen vergl. O. Mühlhäuser, Dingl. (1887) **264**, 187. — [2]) D. R.-P. Nr. 26 642 vom 14. December 1882 ab.

Zu diesem Zweck löst man 100 kg des Mandarins in 650 Liter Wasser und giesst eine Lösung von 62 kg Natriumbromid und 19 kg Natriumbromat in 500 Liter Wasser hinzu. Das Ganze wird hierauf mit 130 kg Schwefelsäure angesäuert. Nach beendigter Reaktion neutralisirt man mit einer geeigneten Base, wie Kali, Natron, Kalk etc. und fällt den Farbstoff mittelst Kochsalz. Das Bromiren erfolgt in der Art, dass sich die frei gemachte Bromwasserstoffsäure und Bromsäure in Brom und Wasser umsetzen.

Narceïn [DH] (Bisulfitverbindung des Mandarins).

Darstellung[1]. 1 Thl. Mandarin wird mit 2 Thln. heissem Wasser zu einem Brei zerrieben und mit 4 Thln. einer Lösung von Natriumbisulfit, die etwa 20 Proc. schweflige Säure enthält, versetzt; das Ganze wird ½ Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, die Farbe der Lösung geht hierbei von Braunroth in Gelb über. Die Bisulfitverbindung wird durch Zusatz von Kochsalz in gelben Krystallen abgeschieden, die direkt zum Gelbfärben verwendet werden können.

Der 1879 von Prudhomme[2] entdeckte Farbstoff (Narceïn) bildet ein röthlichgelbes Pulver, welches in Wasser mit gelber Farbe löslich ist. Auf Zusatz von Salzsäure tritt keine Veränderung ein. Natronlauge macht die Lösung braunroth. Koncentrirte Schwefelsäure löst ihn mit gelbbrauner Farbe, beim Erwärmen entweicht schweflige Säure.

Metanilorange II [Bi]:

$$C_{16}H_{11}N_2O_4SNa = C_6H_4\begin{cases}[3]\,SO_3Na \\ [1]\,N{=}N\,[\alpha]\,C_{10}H_6\,[\beta]\,OH\end{cases},$$

entsteht nach P. Griess[3] durch Einwirkung von m-Diazobenzolsulfosäure auf eine alkalische Lösung von β-Naphtol.

Die Reaktionen des Farbstoffs sind sehr ähnlich denen des Mandarins.

Der isomere Farbstoff aus α-Naphtol wird als **Metanilorange I** [Bi] bezeichnet.

Mandarin G R [A]:

$$C_{17}H_{13}N_2O_4SNa = C_6H_3\begin{cases}SO_3Na \\ CH_3 \\ N{=}N.C_{10}H_6.OH\end{cases}.$$

Der auch unter dem Namen Orange T [K] oder Orange R [Bi] in den Handel kommende Farbstoff entsteht bei der Einwirkung von o-Diazotoluolsulfosäure auf β-Naphtol. Der Farbstoff, welcher ein ziegelrothes Pulver bildet, löst sich in Wasser mit rothgelber Farbe auf. Auf Zusatz von Salzsäure fallen gelbbraune Flocken aus. Natronlauge verursacht eine rothbraune Lösung. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit fuchsinrother Farbe auf; auf Zusatz von Wasser fallen gelbbraune Flocken aus.

---

[1] D. R.-P. Nr. 29 067 vom 16. December 1883. — [2] Vergl. E. Nölting, Monit. *1886*, 319. — [3] Ber. (1878) 11, 2197.

Orange R [B], **Orange RR** [Bi]: $C_{18}H_{15}N_2O_4SNa$ wurde 1877 von der Badischen Anilin- und Sodafabrik dargestellt, die Reaktionen des Farbstoffs sind dem des zuletzt aufgeführten Farbstoffs sehr ähnlich.

p-Diazophenolsulfosäure-azo-β-naphtol:

$$C_6H_3\begin{cases}[1]OH\\ [4]SO_3H\\ [2]N{=}N[\alpha]C_{10}H_6[\beta]OH\end{cases},$$

wurde von Griess[1]) durch Einwirkung von Diazosulfophenol auf β-Naphtol erhalten und war der erste in den Handel gekommene rothe Azofarbstoff.

Darstellung. 10 kg nitrophenolsulfosaures[2]) Kali werden durch Reduktion mit Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure in Amidophenolsulfosäure übergeführt, welche man in Diazosulfophenol verwandelt. Dieses trägt man in eine Lösung von 5,6 kg β-Naphtol in 50 Liter Natronlauge, welche 2 kg Natronhydrat enthält, ein. Aus der karmoisinroth gefärbten Lösung wird der Farbstoff durch Salzsäure abgeschieden und nach dem Filtriren und Waschen in sein Natron- oder Thonerdesalz verwandelt. Dieser Farbstoff liefert besonders in Gegenwart von Thonerde- oder Zinnbeizen lichtbeständige rothe und rosa Nüancen.

Diesem Farbstoff sind sehr ähnlich die aus Diazochlor-, Diazobrom- oder Diazojodsulfophenol und β-Naphtol oder aus Diazosulfophenol und Dioxynaphtalin entstehenden Körper.

Ponceau 3G [B]: $C_6H_3\begin{cases}SO_3Na\\ O.CH_3\\ \left.\begin{matrix}N{=}N[\alpha]\\ OH[\beta]\end{matrix}\right\} C_{10}H_6.\end{cases}$

Darstellung[3]). 16,5 kg Anisidinsulfosäure werden in 20 kg Salzsäure und 200 Liter Wasser aufgelöst und mit 5,61 kg reinem Natriumnitrit versetzt. Die erhaltene Lösung lässt man auf eine alkalische Lösung von 11,7 kg β-Naphtol einwirken und salzt den erhaltenen rothen Farbstoff mit Kochsalz aus. An Stelle der angegebenen Menge β-Naphtol kann man 18,2 kg β-Naphtolmonosulfosäure oder 24,7 kg β-Naphtoldisulfosäure anwenden und erhält dann die entsprechenden Sulfosäuren der Azofarbstoffe.

Der auch Ponceau 3J oder Scharlach 3J genannte Farbstoff bildet ein rothes Pulver, welches in heissem Wasser leicht löslich ist. Von Schwefelsäure wird es mit rother Farbe aufgelöst. Das Kalksalz ist schwer löslich.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 32 224 vom 12. März 1878. — [2]) Gemeint ist die aus p-Phenolsulfosäure dargestellte o-Nitro-p-phenolsulfosäure. — [3]) D. R.-P. Nr. 12 451 vom 3. Januar 1879 ab.

Echtbraun [B]: $C_{20}H_{13}N_2O_4SNa = C_{10}H_6 \left\{\begin{matrix}[\alpha]SO_3Na \\ [\alpha]N{=}N\left[\begin{matrix}\alpha\\ \\ \end{matrix}\right] \\ OH[\alpha]\end{matrix}\right\} C_{10}H_6$,

entsteht bei der Einwirkung von α-Diazonaphtalinsulfosäure auf α-Naphtol. Der Farbstoff bildet ein dunkelbraunes, in Wasser mit gelbbrauner Farbe lösliches Pulver. Salzsäure bewirkt in der wässerigen Lösung einen braunen Niederschlag, Natronlauge eine braune Lösung. Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; auf Zusatz von Wasser entsteht ein brauner Niederschlag.

Echtbraun 3 B [A] [1]):

$$C_{20}H_{13}N_2O_4SNa = C_{10}H_6 \left\{\begin{matrix}SO_3Na \\ [\beta]N{=}N[\alpha] \\ OH[\alpha]\end{matrix}\right. C_{10}H_6,$$

wird bei der Einwirkung von β-Diazonaphtalinsulfosäure Br auf α-Naphtol dargestellt.

Der ein braunes Pulver bildende Farbstoff löst sich in Wasser mit braunrother Farbe auf. Salzsäure färbt die Lösung rothviolett, Natronlauge fuchsinroth. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; auf Zusatz von Wasser entsteht ein rothvioletter Niederschlag.

Wolle wird in saurem Bade braun gefärbt.

Echtroth A [B]: $C_{20}H_{13}N_2O_4SNa = C_{10}H_6 \left\{\begin{matrix}[\alpha]SO_3Na \\ [\alpha]N{=}N\left[\begin{matrix}\alpha\\ \\ \end{matrix}\right] \\ OH[\beta]\end{matrix}\right\} C_{10}H_6$,

wurde 1877 von H. Caro und Roussin entdeckt und von der Badischen Anilin- und Sodafabrik [2]) zuerst in den Handel gebracht. Der auch Rocceline, Orcellin Nr. 4, Rubidin, Rauracienne, Cerasine genannte Farbstoff wird dargestellt in der Weise, dass man die aus der Naphthionsäure bereitete α-Diazonaphtalinsulfosäure mit β-Naphtol kombinirt.

Das Patent Nr. 5411, durch welches die Darstellung des Echtroths A geschützt ist, lautet wie folgt:

Titel: Verfahren zur Darstellung rother und brauner Naphtalinfarbstoffe (Sulfosäuren der Oxyazonaphtaline).

Inhalt: Unsere Erfindung bezweckt die Darstellung einer neuen Gruppe von rothen und braunen Naphtalinfarbstoffen, deren Zusammensetzung sich durch die Bezeichnung „Sulfosäuren der Oxyazonaphtaline“ aus-

1) D. R.-P. Nr. 22 547. — 2) D. R.-P. Nr. 5411 vom 12. März 1878; Ber. (1878) 11, 2199; (1879) 12, 1364. Vergl. S. 71.

drücken lässt. Zur Darstellung dieser Verbindungen schlagen wir den Weg ein, welchen in neuerer Zeit die Arbeiten von Peter Griess eröffnet haben: den der Umwandlung der Diazokörper in Derivate der Azokohlenwasserstoffe.

Durch die Untersuchungen von Griess, A. W. Hofmann, Kekulé, Baeyer u. A. ist es bekannt, dass sich die Diazoverbindungen Atom für Atom, mit den primären und tertiären Monaminen, den Metadiaminen, und den Phenolen unter geeigneten Bedingungen zu beständigen Azoverbindungen umlagern. Von der unabsehbaren Reihe der auf diesem Wege darstellbaren Azokörper sind einige bereits als Farbstoffe zu praktischer Bedeutung gelangt, und besonders bei den Sulfosäuren der Phenolklassen hat man hervorragende Färbeeigenschaften angetroffen. Für diese Darstellungen hat man sich vorzugsweise der Benzoldiazoverbindungen bedient und durch deren Kombination mit dem Phenol, dem Resorcin, dem Naphtol und den Naphtolsulfosäuren gelbe und orangerothe Farbstoffe erzeugt. Das Diazonaphtalin ist bisher nicht in den Kreis dieser Untersuchungen gezogen worden, und Farbstoffe, welche ganz der Naphtalinreihe angehören und aus der Kombination der Naphtalindiazoverbindungen mit den Naphtolen und Naphtolsulfosäuren hervorgehen, finden sich nirgends erwähnt.

Wir haben diese Lücke ausgefüllt, in den Sulfosäuren der Oxyazonaphtaline rothe und braune Farbstoffe von praktischer Verwendbarkeit angetroffen und die folgenden von der Theorie vorgezeichneten Methoden zu ihrer Darstellung angewendet.

Erste Methode.

Naphtylamin wird in bekannter Weise durch salpetrige Säure in seine Diazoverbindung übergeführt, und gleiche Moleküle des erhaltenen Diazokörpers und eines der beiden isomeren Naphtole werden der gegenseitigen Einwirkung unterworfen. Zweckmässig verfährt man in der Weise, dass man die aus salzsaurem Naphtylamin und Natriumnitrit bereitete Auflösung des Diazonaphtalinchlorids in eine kalte und verdünnte alkalische Auflösung des Naphtols nach und nach einträgt, bis die sofort eintretende Fällung nicht mehr zunimmt. Bis zum Schluss der Operation erhält man die Flüssigkeit alkalisch, dann säuert man dieselbe schwach an und filtrirt den Niederschlag des Oxyazonaphtalins. Die Reaktion lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_{10}H_7N{=}NCl + C_{10}H_7OK = C_{10}H_6N{=}NC_{10}H_6(OH) + KCl$$

Diazonaphtalinchlorid, (α-β-) Naphtolkalium, (α-β-) Oxyazonaphtalin, Chlorkalium.

Nach dem Waschen und Trocknen wird der Niederschlag durch Erwärmen mit zwei Theilen rauchender Schwefelsäure von 80 Proc. Anhydridgehalt auf dem Wasserbade in seine Sulfosäure übergeführt, nach beendigter Einwirkung löst sich die Mischung klar in Wasser. Man entfernt die freie Schwefelsäure in üblicher Weise, z. B. durch Zusatz von Kalkmilch und wandelt die Sulfosäure in ihr Natriumsalz um, das man durch Abdampfen in fester Form erhalten kann. Auf diesem Wege entstehen aus den beiden isomeren Naphtolen, dem α-Naphtol und dem β-Naphtol, entsprechend isomere Oxyazonaphtalinsulfosäuren, welche man als α- und β-Oxyazonaphtalinsulfosäuren bezeichnen kann.

Zweite Methode.

Naphtylamin wird in seine Diazoverbindung verwandelt, und gleiche Moleküle des erhaltenen Diazokörpers und einer der beiden isomeren Naphtol-

sulfosäuren werden der gegenseitigen Einwirkung unterworfen. Die Darstellung verläuft wie bei unserer ersten Methode. Die Auflösung des Diazonaphtalinchlorids wird in eine kalte und stark alkalische Auflösung der Naphtolsulfosäuren eingetragen, bis keine fernere Farbstoffbildung erkennbar ist. Die alkalische Mischung wird schliesslich angesäuert, der entstandene Niederschlag filtrirt und in das Natronsalz der Oxyazonaphtalinsulfosäuren übergeführt.

Unter „Naphtolsulfosäuren" verstehen wir das sich aus der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Naphtole bei mehrstündigem Erwärmen auf ungefähr 100° C. bildende Gemisch von Mono- und Disulfosäuren der Naphtole. Folgende Reaktionen finden statt:

I.

$$C_{10}H_7N{=}NCl + C_{10}H_6(SO_3Na)ONa = C_{10}H_7N{=}NC_{10}H_5(SO_3Na)OH + NaCl$$

Diazonaphtalinchlorid — (α-β-)naphtolmonosulfosaures Natrium — (α-β-) oxyazonaphtalinmonosulfosaures Natron — Chlornatrium

II.

$$C_{10}H_7N{=}NCl + C_{10}H_5(SO_3Na)_2ONa = C_{10}H_7N{=}NC_{10}H_4(SO_3Na)_2OH + NaCl$$

Diazonaphtalinchlorid — (α-β-)naphtoldisulfosaures Natrium — (α-β-) oxyazonaphtalindisulfosaures Natron — Chlornatrium

Dritte Methode.

Die Sulfosäuren des Naphtylamins: $C_{10}H_6(SO_3H)NH_2$, werden in ihre entsprechenden Diazoverbindungen übergeführt und zu gleichen Molekülen mit α-Naphtol oder β-Naphtol kombinirt, wobei folgende Reaktion eintritt:

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}N\\SO_3\end{matrix}\right\rangle N + (\alpha\text{-}\beta\text{-})\,C_{10}H_7ONa = C_{10}H_6(SO_3Na)N{=}NC_{10}H_6OH$$

(Diazosulfoxylnaphtalin) — (Naphtolnatrium) — (α-β-) oxyazonaphtalinsulfosaures Natrium.

Bekanntlich lassen sich die erwähnten Sulfosäuren des Naphtylamins auf verschiedenen Wegen erhalten, wie z. B. durch die direkte Einwirkung der Schwefelsäure auf Naphtylamin, ferner aus dem Nitronaphtalin durch Digestion mit schwefligsaurem Ammoniak und aus den Nitronaphtalinsulfosäuren (welche ihrerseits sowohl aus dem Nitronaphtalin, wie aus den Naphtalinsulfosäuren entstehen) durch die gewöhnlichen Reduktionsmethoden. Diese Naphtylaminsulfosäuren sind seit geraumer Zeit durch die Arbeiten von Piria und Laurent bekannt und neuerdings von Schmidt und Schaal (Ber. der deutsch. chem. Ges. 1877, S. 1367) und von Cleve (ebenda 1877, S. 1722) eingehender untersucht worden. Dieselben stellen eine Reihe isomerer Sulfosäuren dar, welche sich hauptsächlich durch ihre verschiedene Löslichkeit im Wasser von einander unterscheiden.

Einige derselben, wie z. B. die Naphthionsäure von Piria sind äusserst schwer löslich in Wasser, während andere sich durch grosse Löslichkeit auszeichnen. Sämmtliche Modifikationen lassen sich in Diazoverbindungen überführen und zur Farbstoffdarstellung anwenden.

Die entstehenden Oxyazonaphtalinsulfosäuren zeigen dann ähnliche Löslichkeitsunterschiede. Die besten Resultate hinsichtlich der Qualität des erzeugten Farbstoffs haben wir mit β-Naphtol und der Naphthionsäure oder den schwer löslichen Naphtylaminsulfosäuren erzielt. Als Beispiele führen wir nachstehende Darstellungsmethoden an: 1 Gewichtstheil Nitronaphtalin

wird in ein Gemisch von 2 Gewichtstheilen koncentrirter Schwefelsäure und 1 Gewichtstheil rauchender Schwefelsäure von 80 Proc. Anhydridgehalt eingetragen, die entstandene Lösung bis zur völligen Umwandlung des Nitronaphtalins auf dem Wasserbade erwärmt. Die mit 10 Theilen Wasser verdünnte Lösung der Nitronaphtalinsulfosäuren wird in bekannter Weise durch Eisen reducirt und die Mischung der entstandenen Naphtylaminsulfosäuren durch Uebersättigen mit Kalkmilch und Filtriren in deren Kalksalze übergeführt.

Aus den zweckmässig durch Eindampfen koncentrirten Lösungen wird die schwerlösliche Modifikation der Naphtylaminsulfosäuren durch Salzsäurezusatz abgeschieden und von den leicht löslichen Sulfosäuren durch Filtration getrennt. Die schwerlösliche Sulfosäure wird durch Natriumnitrit in die gleichfalls schwerlösliche Diazoverbindung übergefuhrt, und letztere in kleinen Antheilen in eine kalte und bis zum Schluss der Operation alkalisch zu erhaltende β-Naphtollösung eingetragen, bis sich keine fernere Zunahme des Farbstoffniederschlages zeigt. Das sich krystallinisch abscheidende dunkelrothe Natronsalz der β-Oxyazonaphtalinsulfosäure wird filtrirt, gewaschen und getrocknet. In derselben Weise verfährt man bei der Verwendung der schwerlöslichen Naphtylaminsulfosäuren, welche man durch mehrstündiges Erwärmen von 1 Gewichtstheil Naphtylamin mit 3 Gewichtstheilen rauchender Schwefelsäure von 80 Proc. Anhydridgehalt bei 70 bis 80° C. darstellt und durch Eintragen in 20 Theile Wasser und Filtriren von der gleichzeitig entstehenden leicht löslichen Sulfosäure getrennt erhalten kann. Bei der Verarbeitung der leichtlöslichen Naphtylaminsulfosäuren entstehen die leichtlöslichen Alkalisalze der entsprechenden Farbstoffsäuren. Zur Abscheidung des Farbstoffs in fester Form fällt man die Lösungen durch Kochsalz oder übersättigt dieselben mit Salzsäure und führt die sich abscheidende Sulfosäure in ihr Natronsalz über.

Vierte Methode.

Die Naphtylaminsulfosäuren werden diazotirt und mit gleichen Molekülen der α- oder β-Naphtolsulfosäure in alkalischer Lösung kombinirt. Auf diesem Wege entstehen die Disulfosäuren der Oxyazonaphtaline:

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} N \\ SO_3 \end{matrix}\right\rangle N + C_{10}H_6(SO_3Na)ONa = C_{10}H_6(SO_3Na)N{=}NC_{10}H_5(SO_3Na)OH$$

Diazosulfoxylnaphtalin	(α-β-)naphtolmonosulfosaures Natrium	(α-β-)oxyazonaphtalindisulfosaures Natrium.

Fünfte Methode.

Wird in den vorstehenden Darstellungsmethoden das Naphtol durch Dioxynaphtalin ersetzt, so entstehen die entsprechenden Sulfosäuren des Dioxyazonaphtalins: $C_{10}H_7N{=}NC_{10}H_5(OH)_2$, welche den wesentlichen Farbstoffcharakter der entsprechenden Naphtolfarbstoffe an sich tragen. Wir bemerken schliesslich, dass wir ebenfalls Gemische der verschiedenen Naphtole und Naphtolsulfosäuren zur Farbstoffdarstellung nach den angegebenen Methoden benutzen können und uns nicht an die angeführten Gewichtsverhältnisse sowie Temperaturangaben binden.

Das Echtroth A (Handelsprodukt) ist ein braunrothes in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leicht mit ponceaurother Farbe

lösliches Pulver. Salzsäure verursacht in dieser Lösung eine gelbbraune Fällung. Durch Natronlauge wird die Lösung etwas dunkler. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit violetter Farbe, welche auf Zusatz von Wasser in eine gelbbraune umschlägt.

Der reine Farbstoff krystallisirt aus Wasser in braunen Nadeln. Das Kalksalz ist in Wasser fast unlöslich.

Der Farbstoff giebt sehr satte Töne.

Zum Färben wird die Lösung vorher filtrirt. Seide wird im gebrochenen Seifenbade gefärbt, Wolle am einfachsten, indem man in das Färbebad Glaubersalz und nach und nach Schwefelsäure giebt. Statt Glaubersalz wird auch essigsaures Natrium in das Bad gegeben und Weinsteinpräparat zugesetzt. Es empfiehlt sich kalt einzugehen und langsam zu färben. Für Baumwolle eignet sich am besten eine Beize aus zinnsaurem Natrium; aus der Lösung des letzteren wird die Baumwolle dann in eine Lösung von Alaun gebracht, hierauf abgewunden und direkt in koncentrirtem Bade gefärbt, dann wieder abgewunden und bei gelinder Wärme getrocknet. Echtroth kann mit Fuchsin S, Orange II, Naphtolgelb S oder Indigokarmin zusammen angewendet werden und ersetzt in den meisten Fällen Rothholz und Orseille.

Die freie Säure des Echtroths ist nach Griess[1]) schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich. In Aether ist sie unlöslich. Von kaltem Alkohol wird sie sehr leicht mit blutrother Farbe gelöst und scheidet sich aus der zum Kochen erhitzten Lösung auf Zusatz von Salzsäure in kleinen, rothbraunen Nädelchen aus, welche beim Zerreiben ein blutrothes Pulver liefern. Beim Versetzen der heissen wässerigen Lösung mit Chlorbaryum fällt das saure Baryumsalz: $(C_{20}H_{13}N_2SO_4)_2Ba$, als ein braunrother, aus mikroskopischen Nädelchen bestehender Niederschlag aus.

Ein isomerer, aus α-Naphtylamin und β-Naphtolsulfosäure S entstehender Farbstoff kommt als **Echtroth BT** [By] in den Handel.

Doppelbrillantscharlach G [A]:

$$C_{20}H_{13}N_2SO_4Na = C_{10}H_6\begin{cases}SO_3Na\\ [\beta]N{=}N[\alpha]\\ \qquad OH[\beta]\end{cases}\!\!\Big\}C_{10}H_6,$$

entsteht bei der Einwirkung von β-Diazonaphtalinsulfosäure Br auf β-Naphtol[2]) und bildet ein rothbraunes, in Wasser mit gelbrother Farbe lösliches Pulver. Auf Zusatz von Salzsäure zu dieser Lösung entsteht ein brauner Niederschlag; Natronlauge verursacht ebenfalls die Bildung eines rothbraunen, in viel Wasser löslichen Niederschlages. Der Farbstoff löst sich in koncentrirter Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe, welche auf Zusatz von Wasser in braunroth übergeht.

---

[1]) Ber. (1878) 11, 2199. — [2]) D. R.-P. Nr. 22 547.

Ponceau acide [D H]:

$$C_{20}H_{13}N_2O_4SNa = C_{10}H_6\begin{cases}SO_3Na\\ [\beta]N{=}N[\alpha]C_{10}H_6[\beta]OH\end{cases}.$$

Der Farbstoff wird erhalten, indem man das aus fast gleichen Theilen β-Naphtylamin-α-sulfosäure und β-Naphtylamin-γ-sulfosäure bestehende Gemenge, welches durch Sulfuriren von β-Naphtylamin bei der Temperatur des Wasserbades entsteht, in die Diazoverbindung überführt und letztere mit β-Naphtol kombinirt.

Das Handelsprodukt bildet ein scharlachrothes, in Wasser schwer lösliches Pulver. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung scheidet sich ein brauner Niederschlag ab. Durch Natronlauge wird die wässerige Lösung mehr braun gefärbt. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit fuchsinrother Farbe. Auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung scheidet sich ein brauner Niederschlag ab.

c) Monoazofarbstoffe aus Sulfosäuren von Diazoverbindungen und Phenolsulfosäuren.

Azorubin S [A][1]):

$$C_{20}H_{12}N_2O_7S_2Na_2 = C_{10}H_6\begin{cases}[\alpha_1]SO_3Na\\ [\alpha_2]\ N{=}N\end{cases}\left.\begin{matrix}\\ OH[\alpha_2]\\ SO_3Na[\alpha_1]\end{matrix}\right\}C_{10}H_5,$$

entsteht bei der Einwirkung von α-Diazonaphtalinsulfosäure aus Naphthionsäure auf α-Naphtolsulfosäure N W. Der Farbstoff kommt auch unter den Namen Echtroth C [B], Azosäurerubin R und Karmoisin B [By] in den Handel. Er bildet ein braunes, in Wasser mit fuchsinrother Farbe lösliches Pulver. Aus dieser Lösung scheidet Salzsäure braune Flocken ab; Natronlauge färbt die Lösung etwas gelber. Koncentrirte Schwefelsäure giebt eine violette Lösung, welche auf Zusatz von Wasser fuchsinroth wird.

Doppelscharlach extra S [A], **Brillantponceau 4 R** [By]:

$$C_{20}H_{12}N_2O_7S_2Na_2 = C_{10}H_6\begin{cases}SO_3Na\\ [\beta]N{=}N\end{cases}\left.\begin{matrix}\\ OH[\alpha_2]\\ SO_3Na[\alpha_1]\end{matrix}\right\}C_{10}H_5,$$

wird nach dem D. R.-P. Nr. 22547 (s. S. 82) durch Einwirkung von β-Diazonaphtalinsulfosäure Br auf α-Naphtolsulfosäure NW erhalten.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 5411 und 26012.

Der auch als Brillantscharlach in den Handel kommende Farbstoff bildet ein braunrothes, in Wasser mit gelbrother Farbe lösliches Pulver. Aus dieser Lösung scheidet Salzsäure gelbbraune Flocken ab; Natronlauge verändert sie nicht. Von koncentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit fuchsinrother Farbe gelöst. Auf Zusatz von Wasser wird die Lösung gelbroth.

Pyrotin [D]:

$$C_{20}H_{12}N_2O_7S_2Na_2 = C_{10}H_6\begin{cases}SO_3Na\\ [\beta]N{=}NC_{10}H_5\begin{cases}[\alpha]CH\\ [\alpha]SO_3Na\end{cases}\end{cases},$$

entsteht durch Einwirkung der aus der β-Naphtylamin-γ-sulfosäure gebildeten Diazoverbindung auf die α-Naphtolsulfosäure N W [1]). Der ein braunrothes Pulver bildende Farbstoff ist in Wasser mit gelbrother Farbe löslich. Auf Zusatz von Salzsäure wird die Farbe mehr blauroth. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit fuchsinrother Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine rothe Lösung.

Kroceïnscharlach 3 B X [By]:

$$C_{20}H_{12}N_2O_7S_2Na_2 = \begin{array}{l} C_{10}H_6\begin{cases}[\alpha]SO_3H\\ [\alpha]N\end{cases}\\ \qquad\qquad\| \\ C_{10}H_5\begin{cases}\;N\\ [\beta]OH\\ SO_3H\end{cases}\end{array},$$

wird durch Einwirkung von Diazonaphtalinsulfosäure auf die Bayer'sche β-Naphtolmonosulfosäure dargestellt (D. R.-P. Nr. 20402 vom 30. März 1882 ab).

Darstellung. Das Patent beschreibt die Herstellung des Farbstoffs, wie folgt: 22,3 kg α-Naphtylaminmonosulfosäure werden in 500 Liter Wasser und 25 kg Salzsäure fein suspendirt, und durch allmäligen Zusatz von 7 kg Natriumnitrit in die α-Diazonaphtalinmonosulfosäure übergeführt. Nach mehrstündigem Stehen lässt man die Flüssigkeit in eine bis zum Schluss schwach alkalisch zu haltende Lösung von 50 kg aus Spiritus krystallisirtem Natronsalz der Betanaphtolmonosulfosäure in 200 Liter Wasser einlaufen. Es bildet sich sofort eine tiefrothe Farblösung, aus welcher durch Salz der Farbstoff gefällt und durch wiederholtes Umlösen und Aussalzen gereinigt wird.

Der Farbstoff bildet ein scharlachrothes Pulver, welches in Wasser mit gelbrother Farbe löslich ist. Salzsäure lässt die Lösung unverändert, Natronlauge färbt sie gelbbraun. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit fuchsinrother Farbe, welche auf Zusatz von Wasser gelbroth wird.

---

[1]) Vergl. D. R.-P. Nr. 29084, 32271 und 32276.

Echtroth E [B], **Echtroth** [A], **Echtroth ET** [By]:

$$C_{20}H_{12}N_2O_7S_2Na_2 = C_{10}H_6\begin{cases}[\alpha]SO_3Na\\ [\alpha]N{=}N{-}C_{10}H_5\begin{cases}[\beta]OH\\ SO_3Na\end{cases}\end{cases},$$

wird durch Einwirkung von α-Diazonaphtalinsulfosäure (aus Naphthionsäure) auf die β-Naphtolsulfosäure S hergestellt. Der ein rothbraunes Pulver bildende Farbstoff löst sich in Wasser mit bordeauxrother Farbe. Auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung tritt keine Veränderung ein. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit violetter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine rothe Lösung.

Bordeaux S [A]: $C_{20}H_{11}N_2O_{10}S_3Na_3 = C_{10}H_6\begin{cases}[\alpha]SO_3Na\\ [\alpha]N{=}N\left.\begin{matrix}\\ OH[\beta]\\ (SO_3Na)_2\end{matrix}\right\}C_{10}H_4\end{cases},$

entsteht bei der Einwirkung von α-Diazonaphtalinsulfosäure aus Naphthionsäure auf β-Naphtoldisulfosäure R [1]). Der auch als Echtroth D [B] und Amaranth [M], [C] oder Azosäurerubin 2 B [D] in den Handel kommende Farbstoff bildet ein rothbraunes, in Wasser mit fuchsinrother Farbe lösliches Pulver. Auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung wird keine Veränderung hervorgebracht; mit Natronlauge entsteht eine dunklere Färbung. Die Lösung in koncentrirter Schwefelsäure ist violett und wird auf Zusatz von Wasser fuchsinroth.

Neukoccin [A] [2]):

$$C_{20}H_{11}N_2O_{10}S_3Na_3 = C_{10}H_6\begin{cases}[\alpha]SO_3Na\\ [\alpha]N{=}N\left.\begin{matrix}\\ OH[\beta]\\ (SO_3Na)_2\end{matrix}\right\}C_{10}H_4\end{cases},$$

wird durch Einwirkung von α-Diazonaphtalinsulfosäure aus Naphthionsäure auf β-Naphtoldisulfosäure G erhalten. Der Farbstoff kommt auch als Brillantponceau [C] und Kochenilleroth A [B] in den Handel. Er bildet ein scharlachrothes, in Wasser leicht lösliches Pulver, wird von Salzsäure nicht verändert, von Natronlauge braun gefärbt. Die Lösung in koncentrirter Schwefelsäure ist fuchsinroth und wird durch Wasser gelbroth.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 3229. — [2]) D. R.-P. Nr. 3229.

Als **Granat** [By] kommt ein Farbstoff in den Handel, welcher durch Kombination von α-Diazonaphtalinsulfosäure mit der nach Patent Nr. 38 281 erhaltenen Naphtoldisulfosäure entsteht.

Ponceau 6 R [M], [B]:

$$C_{20}H_{10}N_2O_{13}S_4Na_4 = C_{10}H_6 \begin{cases} [\alpha]SO_3Na \\ [\alpha]N{=}N \end{cases} \left. \begin{matrix} \\ OH[\beta] \\ (SO_3Na)_3 \end{matrix} \right\} C_{10}H_3,$$

entsteht nach dem D. R.-P. Nr. 22 038 (S. 61) bei der Einwirkung von α-Diazonaphtalinsulfosäure auf eine alkalische Lösung von β-Naphtoltrisulfosäure. Das so erhaltene Natronsalz bildet einen rothen Farbstoff.

Darstellung. Zunächst werden 22,3 Thle. α-Naphtylaminsulfosäure, welche mit 25 Thln. Salzsäure (von 33 Proc. HCl) und 250 Thln. Wasser zu einem Brei angerührt sind, durch 6,9 Thle. salpetrigsaures Natron in die Diazoverbindung übergeführt. Dann bereitet man eine Lösung von 50 Thln. des β-naphtoltrisulfosauren Natrons in 250 Thln. Wasser, setzt 20 Thle. Ammoniakflüssigkeit (von 24 Proc. NH_3) hinzu und lässt die nach der obigen Beschreibung dargestellte Diazoverbindung der α-Naphtylaminsulfosäure in diese Lösung langsam einlaufen.

Der Farbstoff bildet ein braunes, in Wasser mit fuchsinrother Farbe lösliches Pulver. Salzsäure lässt die Lösung unverändert, Natronlauge färbt sie rothbraun. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit violetter Farbe.

Achtundzwanzigstes Kapitel.

Disazofarbstoffe. — Resorcinbraun. — Echtbraun. — Echtbraun G. — Echtbraun. — Säurebraun G. — Säurebraun R. — Sudan III. — Azokoccin 7 B. — Kroceïn B. — Ponceau R R. — Brillantkroceïn. — Ponceau S S extra. — Ponceau 5 R. — Kroceïn 3 B. — Tuchroth G. — Tuchroth B. — Orseilleroth A. — Echtscharlach. — Azorubin 2 S. — Kroceïnscharlach. — Biebricher Scharlach. — Ponceau S extra. — Orseillin 2 B. — Kroceïnscharlach 7 B. — Bordeaux G. — Bordeaux B X. — Blauschwarz. — Azoschwarz. — Naphtolschwarz. — Echtviolett. — Wollschwarz.

Disazofarbstoffe.

Unter der Bezeichnung Disazofarbstoffe sind im Folgenden solche Farbstoffe zusammengefasst, welche die Azogruppe —N=N— zweimal enthalten. Von diesen Substanzen kann man mehrere Arten unterscheiden und zwar:

1. Primäre Disazofarbstoffe; sie werden durch successive Einwirkung von zwei gleichen oder verschiedenen Diazoverbindungen — erhalten durch Diazotiren von Monaminen — auf ein Amin oder ein Phenol erhalten, wobei die beiden Diazoreste an zwei verschiedene Kohlenstoffatome des betreffenden Amins oder Phenols treten.

2. Sekundäre Disazofarbstoffe. Dieselben entstehen durch Kombination von diazotirten Amidoazoverbindungen mit Aminen oder Phenolen.

3. Farbstoffe der Kongogruppe; dieselben werden durch Kombination einer Tetrazoverbindung — erhalten durch Diazotiren eines Diamins — mit zwei gleichen oder verschiedenen Molekülen eines Amins oder Phenols dargestellt.

1. Primäre Disazofarbstoffe.

In einige Phenole, z. B. Karbolsäure, Orcin, Resorcin, α-Naphtol u. a., und in einige Amine, z. B. m-Phenylendiamin, lassen sich

leicht nach einander mehrere gleiche oder verschiedene Diazoreste einführen. Hierdurch entstehen die sogenannten primären Disazofarbstoffe.

Der erste Repräsentant dieser Klasse, das Anilin-disazo-phenol: $\left.\begin{matrix} C_6H_5.N{=}N \\ C_6H_5.N{=}N \end{matrix}\right\} C_6H_3.OH$, wurde bereits im Jahre 1864 von Griess[1]), bei der Einwirkung von kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Baryt auf eine Lösung von salpetersaurem Diazobenzol erhalten und als Oxytetrabenzol oder Phenolbidiazobenzol bezeichnet. Griess[2]) stellte es 1876 auch durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf eine Lösung von Oxyazobenzol in Kalilauge dar. Durch Vermischen von salpetersaurem Diazotoluol mit einer alkalischen Lösung von Oxyazobenzol erhielt er das homologe Anilin-azo-toluidin-azo-phenol: $\left.\begin{matrix} C_6H_5.N{=}N \\ C_6H_4\begin{cases} N{=}N \\ CH_3 \end{cases} \end{matrix}\right\} C_6H_3.OH$.

Die primären Disazoverbindungen des Resorcins sind später besonders von Wallach[3]) studirt worden. Zu diesen Verbindungen gehört auch der unter dem Namen Resorcinbraun in den Handel kommende Farbstoff, dessen Darstellung früher durch das jetzt erloschene deutsche Patent Nr. 18861 (vergl. S. 78) geschützt war.

Resorcinbraun [A]:

$$C_{20}H_{17}N_4O_5SNa = \left.\begin{matrix} C_6H_3\begin{cases} (CH_3)_2 \\ N{=}N \end{cases} \\ C_6H_4\begin{cases} N{=}N \\ SO_3Na \end{cases} \end{matrix}\right\} C_6H_2\begin{cases} OH \\ OH \end{cases},$$

entsteht, wenn man salzsaures Diazoxylol auf eine alkalische Lösung von Resorcingelb (vergl. S. 220) einwirken lässt.

Der Farbstoff bildet ein dunkelbraunes, in Wasser mit brauner Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in der Lösung einen braunen Niederschlag. Natronlauge verändert die Lösung wenig. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit brauner Farbe; in dieser Lösung bringt Wasser einen braunen Niederschlag hervor.

Echtbraun [By]:

$$C_{26}H_{16}N_4O_8S_2Na_2 = \left.\begin{matrix} C_{10}H_6\begin{cases} [\alpha]SO_3Na \\ [\alpha]N{=}N \end{cases} \\ C_{10}H_6\begin{cases} [\alpha]N{=}N \\ [\alpha]SO_3Na \end{cases} \end{matrix}\right\} C_6H_2\begin{cases} [1]OH \\ [3]OH \end{cases},$$

entsteht nach dem jetzt erloschenen Patent Nr. 18861 durch Einwirkung von 2 Mol. α-Diazonaphtalinsulfosäure aus Naphthionsäure auf 1 Mol. Resorcin.

---

[1]) Phil. Trans. (1864) III, 688; Ann. (1866) 137, 84. — [2]) Ber. (1876) 9, 627. — [3]) Ber. (1882) 15, 24, 2814; vergl. Typke, Ber. (1877) 10, 1576.

Zu dieser Klasse von Farbstoffen gehören offenbar zwei aus α-Naphtol hergestellte Körper, welche unter den Namen Echtbraun G und Echtbraun in den Handel gebracht werden.

Echtbraun G [A]:

$$C_{22}H_{14}N_4O_7S_2Na_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \begin{cases} [4]SO_3Na \\ [1]N{=}N \end{cases} \\ C_6H_4 \begin{cases} [1]N{=}N \\ [4]SO_3Na \end{cases} \end{matrix} \Big\} C_{10}H_5[\alpha]OH,$$

bildet sich bei der Einwirkung von p-Diazobenzolsulfosäure auf α-Naphtol. Während nun aber der aus gleichen Molekülen dieser beiden Substanzen hergestellte Körper, das α-Naphtolorange (vergl. S. 221), ein orangegelber Farbstoff ist, färbt das aus einer grösseren Menge Diazobenzolsulfosäure hergestellte Produkt braun.

Der Farbstoff bildet ein braunes, in Wasser mit braunrother Farbe lösliches Pulver, in dessen Lösung Salzsäure einen violetten Niederschlag hervorruft. Natronlauge giebt eine kirschrothe Lösung. In koncentrirter Schwefelsäure löst er sich mit violetter Farbe; Wasser färbt diese Lösung gelbbraun.

Wolle wird in saurem Bade braun gefärbt.

Echtbraun [M].

Der von den Farbwerken, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in den Handel gebrachte Farbstoff entsteht bei der Einwirkung von Xylidinsulfosäure auf α-Naphtol. Seine Reaktionen sind denen des Echtbraun G ganz ähnlich.

Aus m-Phenylendiamin und Toluylendiamin erhielt Griess[1]) eine grössere Anzahl von primären Disazoverbindungen, welche er unter der Bezeichnung *Azotripelbasen* beschrieb. Zu derartigen Substanzen gehören die beiden von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in den Handel gebrachten Farbstoffe Säurebraun G und Säurebraun R. Das Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffe war früher durch das jetzt erloschene Patent Nr. 22714 (vergl. S. 85) geschützt.

Säurebraun G [A]:

$$C_{18}H_{15}N_6O_3SNa = \begin{matrix} C_6H_5 . N{=}N \\ C_6H_4 \begin{cases} N{=}N \\ SO_3Na \end{cases} \end{matrix} \Big\} C_6H_2 \begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases}.$$

Der Farbstoff entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Diazobenzol auf Chrysoïdinsulfosäure, welche aus p-Diazobenzolsulfosäure und m-Phenylendiamin sich bildet.

---

[1]) Ber. (1883) 16, 2028.

Darstellung. Nach dem Patent Nr. 22714 verfährt man in folgender Weise: 10 kg Sulfanilsäure werden in 300 Liter Wasser vertheilt und mit 3,6 kg Natriumnitrit und 6 kg Salzsäure von 22° B. versetzt. In diese Lösung lässt man eine Lösung von 6 kg m-Phenylendiamin in 300 Liter Wasser einfliessen und fügt 7 kg Natronlauge von 40° B. hinzu. Das so entstandene Natriumsalz der Chrysoïdinsulfosäure wird darauf mit einer Lösung von Diazobenzolchlorid, welche aus 6,5 kg Anilin, 12 kg Salzsäure und 3,6 kg Natriumnitrit bereitet ist, gemischt, dann mit 7 kg Natronlauge versetzt; der Farbstoff wird nach dem Filtriren ausgesalzen oder die Lösung abgedampft.

Der Farbstoff bildet ein braunes, in Wasser mit brauner Farbe lösliches Pulver, dessen Lösung durch Salzsäure oder Natronlauge keine Veränderung erleidet. Koncentrirte Schwefelsäure löst ihn mit rothbrauner Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser gelbbraun wird. Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade braun.

Griess (s. o.) beschreibt einen Farbstoff, welcher durch Einwirkung von p-Diazobenzolsulfosäure auf Chrysoïdin entsteht. Derselbe ist wahrscheinlich mit dem obigen identisch.

Säurebraun R [A]:

$$C_{22}H_{17}N_6O_3SNa = \left.\begin{matrix} C_{10}H_6\begin{cases} SO_3Na \\ N{=}N \end{cases} \\ C_6H_5N{=}N \end{matrix}\right\} C_6H_2 \begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases},$$

wird durch Einwirkung von α-Diazonaphtalinsulfosäure auf Chrysoïdin erhalten.

Der Farbstoff ist ein braunes Pulver, welches sich in Wasser mit brauner Farbe auflöst. Salzsäure erzeugt in der Lösung einen braunen Niederschlag, Natronlauge verändert sie nicht. Koncentrirte Schwefelsäure löst mit Olivenfarbe; auf Zusatz von Wasser wird diese Lösung zuerst röthlich gefärbt, dann entsteht ein brauner Niederschlag.

2. Sekundäre Disazofarbstoffe.

Diese Gruppe enthält einige sehr werthvolle Farbstoffe, welche in grossen Mengen zum Färben von Wolle dienen. Für Baumwolle kommt nur der Kroceïnscharlach zur Anwendung, jedoch ist die damit erzielte Farbe nicht sehr waschecht.

Sudan III [A]:

$$C_{22}H_{16}N_4O = \left.\begin{matrix} C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.N{=}N[\alpha] \\ OH[\beta] \end{matrix}\right\} C_{10}H_6,$$

auch Roth C [B] genannt, entsteht bei der Einwirkung von salzsaurem Diazoazobenzol auf β-Naphtol[1]). Der zum Färben von

---

[1]) R. Nietzki, Ber. (1880) 13, 1838.

Spirituslacken, Fetten etc. dienende Farbstoff bildet ein braunes, in Wasser unlösliches, in koncentrirter Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe lösliches Pulver. In Alkalien ist der Körper unlöslich, von Alkohol wird er nur wenig aufgenommen. Heisser Eisessig löst ihn ziemlich leicht. Aus diesem Lösungsmittel scheidet er sich beim Erkalten in braunen, bei 195^0 schmelzenden Blättern ab. In kaltem Terpentinöl löst der Farbstoff sich nur sehr langsam; in 100 ccm kochendem Terpentinöl lösen sich 7 g des Farbstoffs; hiervon scheiden sich bei gewöhnlicher Temperatur 5 g wieder aus.

Asokoccin 7 B [A], **Tuchroth G** [By]:

$$C_{22}H_{15}N_4O_4SNa = C_6H_5.N{=}N.C_6H_4\left.\begin{matrix}N{=}N \\ OH[\alpha] \\ SO_3Na\end{matrix}\right\} C_{10}H_5,$$

wird bei der Einwirkung von salzsaurem Diazoazobenzol auf die α-Naphtolsulfosäure N W erhalten.

Der Farbstoff, dessen Darstellung durch das Patent Nr. 26 012 (vergl. S. 86) geschützt ist, bildet ein braunes, in Wasser schwer mit fuchsinrother Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in der Lösung einen braunrothen Niederschlag. Auf Zusatz von Natronlauge zu der wässerigen Lösung entsteht ein rothvioletter, in Wasser löslicher Niederschlag. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauvioletter Farbe, beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein braunrother Niederschlag.

Kroceïn B [Sch]: $C_{22}H_{14}N_4O_7S_2Na_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_5.N{=}N \\ N{=}N\end{matrix}\right\} C_6H_4,$

$$C_{10}H_4\left\{\begin{matrix}[\alpha]OH \\ (SO_3Na)_2\end{matrix}\right.$$

entsteht bei der Einwirkung von salzsaurem Diazoazobenzol auf die nach dem Patent Nr. 40 571 (vergl. S. 113) dargestellte α-Naphtoldisulfosäure.

Es bildet ein braunrothes, in Wasser schwer mit fuchsinrother Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen violetten Niederschlag, Natronlauge eine violette Färbung. Koncentrirte Schwefelsäure löst ihn mit violetter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein rothvioletter Niederschlag.

Ponceau RR: $C_{22}H_{15}N_4O_4SNa = \begin{matrix} C_6H_5.N{=}N \\ C_{10}H_5\left\{\begin{matrix} N{=}N \\ [\beta]OH \\ SO_3Na \end{matrix}\right. \end{matrix}\Big\} C_6H_4.$

Dieser früher von Henriet Roman und Vignon[1]) in den Handel gebrachte Farbstoff entsteht bei der Einwirkung von salzsaurem Diazoazobenzol auf rohe β-Naphtolmonosulfosäure. Seine Darstellung ist übrigens durch das deutsche Patent Nr. 16 482 (vergl. S. 76) geschützt.

Der Farbstoff bildet ein braunes, in Wasser mit kirschrother Farbe lösliches Pulver. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung scheiden sich braune, in Wasser lösliche Flocken aus; Natronlauge giebt einen violetten, in Wasser löslichen Niederschlag. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit blauer Farbe; auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung fallen braune, in Wasser lösliche Flocken aus.

Brillantkroceïn [C]: $C_{22}H_{14}N_4O_7S_2Na_2 = \begin{matrix} C_6H_5.N{=}N \\ C_{10}H_4\left\{\begin{matrix} N{=}N \\ [\beta]OH \\ (SO_3Na)_2 \end{matrix}\right. \end{matrix}\Big\} C_6H_4,$

auch Baumwollscharlach [B] genannt, entsteht bei der Einwirkung von salzsaurem Diazoazobenzol auf die reine β-Naphtoldisulfosäure G. Der Farbstoff bildet ein hellbraunes, in Wasser mit kirschrother Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen braunen Niederschlag. Natronlauge färbt die Lösung braun. In koncentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit rothvioletter Farbe; auf allmählichen Zusatz von Wasser wird die Lösung erst blau, sodann entsteht ein brauner Niederschlag.

Ponceau SS extra [A]: $C_{22}H_{14}N_4O_7S_2Na_2 = \begin{matrix} C_6H_5.N{=}N \\ C_{10}H_4\left\{\begin{matrix} N{=}N \\ [\beta]OH \\ (SO_3Na)_2 \end{matrix}\right. \end{matrix}\Big\} C_6H_4,$

bildet sich bei der Einwirkung von salzsaurem Diazoazobenzol auf β-Naphtoldisulfosäure R. Der Farbstoff bildet ein braunes, in Wasser mit fuchsinrother Farbe lösliches Pulver. Salzsäure liefert in dieser Lösung einen violetten Niederschlag. Natronlauge färbt die wässerige Lösung rothviolett. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff violett; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser scheidet sich ein violetter Niederschlag ab.

---

[1]) Ber. (1880) 13, 1061.

Ponceau 5 R [M], **Erythrin X** [B]:

$$C_{22}H_{13}N_4O_{10}S_3Na_3 = C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.N{=}N.C_{10}H_3\begin{cases}[\beta]OH\\(SO_3Na)_3\end{cases},$$

wird nach einem Patente[1]) der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. durch Kombination von salzsaurem Diazoazobenzol mit β-Naphtoltrisulfosäure erhalten.

Darstellung. 19,7 Thle. Amidoazobenzol, 25 Thle. Salzsäure (von 33 Proc. HCl) und 250 Thle. Wasser werden innig gemischt und dann unter Abkühlen 6,9 Thle. salpetrigsaures Natron, gelöst in 20 Thln. Wasser, hinzugesetzt. Nach Bildung der Diazoverbindung wird die letztere in eine Lösung von 50 Thln. β-naphtoltrisulfosaurem Natron in 250 Thln. Wasser unter Zusatz von 10 Thln. Ammoniaklösung (von 24 Proc. NH_3) gegossen.

Wendet man 27,7 Thle. Amidoazobenzolsulfosäure statt der obigen 19,7 Thln. Amidoazobenzol und später 20 Thle. Ammoniak an, so erhält man die Sulfosäure des Ponceau 5 R.

Die Farbstoffe scheiden sich zum grössten Theil sofort als voluminöse Niederschläge aus und werden durch Auflösen in Wasser und Ausfällen aus dieser Lösung mittelst Kochsalz gereinigt.

Der Farbstoff bildet ein braunes, in Wasser mit kirschrother Farbe lösliches Pulver. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung fallen braune Flocken aus. Natronlauge färbt die Lösung braun. In koncentrirter Schwefelsäure löst er sich mit rothvioletter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser entsteht zunächst eine blaue, dann eine rothe Lösung.

Kroceïn 3 B [Sch]:

$$C_{24}H_{18}N_4O_7S_2Na_2 = \begin{matrix}C_6H_4\begin{cases}CH_3\\N{=}N\end{cases}\\C_{10}H_4\begin{cases}N{=}N\\[\alpha]OH\\(SO_3Na)_2\end{cases}\end{matrix}\Big\} C_6H_3.CH_3.$$

Der von der Schöllkopf'schen Fabrik in den Handel gebrachte Farbstoff wird durch Einwirkung von salzsaurem Diazoazotoluol auf die nach Patent Nr. 40571 (vergl. S. 113) erhaltene α-Naphtoldisulfosäure dargestellt.

Der ein dunkelbraunes Pulver bildende Farbstoff löst sich in Wasser mit fuchsinrother Farbe. Auf Zusatz von Salzsäure zu dieser Lösung fällt ein violetter Niederschlag aus; Natronlauge färbt sie violett. In koncentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit blauer Farbe; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich zunächst ein violetter Niederschlag ab, dann tritt fuchsinrothe Lösung ein.

---

[1]) P. R. Nr. 22038 vom 26. Mai 1882 ab; vergl. S. 81.

Tuchroth G [O], **Tuchroth G extra** [By]:

$$C_{24}H_{19}N_4O_4SNa = \begin{matrix} C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\ N{=}N\end{matrix}\right. \\ C_{10}H_5\left\{\begin{matrix}N{=}N\\ [\beta]OH\\ SO_3Na\end{matrix}\right. \end{matrix}\Big\} C_6H_3.CH_3,$$

entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Diazoazotoluol auf die Schäffer'sche β-Naphtolmonosulfosäure. Der Farbstoff bildet ein rothbraunes, in Wasser schwer mit braunrother Farbe lösliches Pulver. Salzsäure oder Natronlauge ruft in der Lösung einen braunrothen Niederschlag hervor. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe. Auf Zusatz von Wasser entsteht ein braunrother Niederschlag.

Tuchroth B [O]:

$$C_{24}H_{18}N_4O_7S_2Na_2 = \begin{matrix} C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\ N{=}N\end{matrix}\right. \\ C_{10}H_4\left\{\begin{matrix}N{=}N\\ [\beta]OH\\ (SO_3Na)_2\end{matrix}\right. \end{matrix}\Big\} C_6H_3.CH_3.$$

Der von K. Oehler in den Handel gebrachte Farbstoff entsteht bei der Einwirkung von salzsaurem Diazoazotoluol auf β-Naphtoldisulfosäure R. Der Farbstoff bildet ein dunkelbraunes, in Wasser mit fuchsinrother Farbe lösliches Pulver. Salzsäure färbt die wässerige Lösung etwas bräunlich. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; auf Zusatz von Wasser entsteht ein braunrother Niederschlag.

Anwendung des Tuchroths. Die beiden Marken Tuchroth werden als licht- und walkecht empfohlen. Sie lassen sich mit denjenigen natürlichen Farbstoffen, besonders von Hölzern, welche zur Herstellung walkechter Mischfarben auf Wolle verwendet werden, leicht kombiniren.

Die Fixirung des Tuchroths geschieht entweder mit Chrombeize oder mit Gerbstoffbeize. Bei der ersteren Methode wird die Wolle unter $1^1/_2$- bis 2stündigem Kochen mit 3 Proc. Dichromat und 3 Proc. Schwefelsäure angesotten, dann durch Wasser gezogen, gespült und in neutralem Färbebade ausgefärbt. Man geht mit der Wolle bei 50° ein und steigert die Temperatur des Färbebades schliesslich bis zum Kochen. Letzteres wird fortgesetzt, bis die gewünschte Nüance erreicht ist.

Als **Tuchroth B** und **Tuchroth B extra** bringen die Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. zwei Farbstoffe in den

Handel, von welchen der erstere aus Amidoazotoluol und α-Naphtolsulfosäure, der andere aus Amidoazotoluol und der Naphtolsulfosäure des Patentes Nr. 38 281 dargestellt wird.

Orseilleroth A [B]:

$$C_{26}H_{22}N_4O_7S_2Na_2 = \begin{array}{l} C_6H_3\left\{\begin{array}{l}(CH_3)_2 \\ N{=}N\end{array}\right. \\ C_{10}H_4\left\{\begin{array}{l}N{=}N \\ [\beta]OH \\ (SO_3Na)_2\end{array}\right.\end{array} \!\!\left.\begin{array}{l}\\ \\ \end{array}\right\} C_6H_2(CH_3)_2,$$

wird durch Einwirkung von salzsaurem Diazoazoxylol auf β-Naphtoldisulfosäure R erhalten.

Darstellung. 50 kg salzsaures Amidoazoxylol, in 200 kg Wasser suspendirt, werden unter Zusatz von 20 kg Salzsäure (von 33 Proc. HCl) mit 12 kg salpetrigsaurem Natrium in salzsaures Diazoazoxylol übergeführt. Die so erhaltene Lösung der Diazoverbindung lässt man in eine Lösung von 60 kg betanaphtoldisulfosaurem Natrium in 200 kg Wasser und 14 kg Ammoniak (von 24 Proc. NH_3) langsam einfliessen. Der gebildete bordeauxrothe Farbstoff wird durch Kochsalz gefällt.

Der Farbstoff bildet ein dunkelbraunes, in Wasser mit orseillerother Farbe lösliches Pulver. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung fallen braunrothe Flocken. Natronlauge liefert eine braune Färbung. In koncentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit dunkelblauer Farbe; beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich rothbraune Flocken ab.

Echtscharlach [B]: $C_{22}H_{15}N_4O_4SNa = \begin{array}{l} C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[4]SO_3Na \\ [1]N{=}N[1]\end{array}\right. \\ C_{10}H_6\left\{\begin{array}{l}[\alpha]N{=}N[4] \\ [\beta]OH\end{array}\right.\end{array} \!\!\left.\begin{array}{l}\\ \\ \end{array}\right\} C_6H_4,$

entsteht bei der Einwirkung von Diazoazobenzolmonosulfosäure auf β-Naphtol. Der auch unter dem Namen Doppelscharlach [K] in den Handel kommende Farbstoff wurde 1878 von Nietzki zuerst dargestellt. Er ist auch in dem Patent Nr. 16 482 (vergl. S. 76) von R. Krügener[1]) enthalten.

Der Farbstoff bildet ein rothbraunes, in Wasser mit ponceaurother Farbe lösliches Pulver. Auf Zusatz von Salzsäure wird die wässerige Lösung mehr gelblich; in koncentrirter Lösung entsteht ein hellrother, flockiger Niederschlag. Natronlauge fällt aus der wässerigen Lösung braune Flocken. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit grüner Farbe; beim Verdünnen mit Wasser wird die Farbe erst blau, dann blauroth, schliesslich scharlachroth.

---

[1]) Vergl. Amer. Pat. Nr. 224 927 und 224 928 von Köhler.

Azorubin 2 S [A]: $C_{22}H_{14}N_4O_7S_2Na_2 = \begin{matrix} C_6H_4\begin{cases}[4]SO_3Na \\ [1]N{=}N \end{cases} \\ \qquad N{=}N \end{matrix}\Big\} C_6H_4,$ $C_{10}H_5\begin{cases}[\alpha]OH \\ [\alpha]SO_3Na\end{cases}$

entsteht bei der Einwirkung von Diazoazobenzolmonosulfosäure auf α-Naphtolmonosulfosäure NW (vergl. D. R.-P. Nr. 26012, S. 86).

Der Farbstoff bildet ein braunes, in Wasser mit fuchsinrother Farbe lösliches Pulver. Seine Lösung in koncentrirter Schwefelsäure ist grün; auf Wasserzusatz wird sie erst blau, dann braungelb.

Kroceïnscharlach 3 B [By]:

$$C_{22}H_{14}N_4O_7S_2Na_2 = \begin{matrix} C_6H_4\begin{cases}[4]SO_3Na \\ [1]N{=}N \end{cases} \\ \qquad N{=}N \end{matrix}\Big\} C_6H_4. \quad C_{10}H_5\begin{cases}[\beta]OH \\ [\beta]SO_3Na\end{cases}$$

Der von den Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Co.[1] unter dem Namen *Kroceïnscharlach 3 B*, von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation als *Ponceau 4 R B* in den Handel gebrachte Farbstoff entsteht nach P. R. Nr. 18027 bei der Einwirkung von Diazoazobenzolmonosulfosäure auf β-Naphtolmonosulfosäure B (vergl. Bd. 1, S. 639).

Darstellung. 1. 50 kg Amidoazobenzolsulfosäure werden in 500 Liter Wasser unter Zusatz von Ammoniak gelöst, auf 5° abgekühlt und mit 80 kg Salzsäure und 13 kg salpetrigsaurem Natrium versetzt. Nach mehrstündigem Stehen lässt man die gebildete Diazoazobenzolsulfosäure langsam in eine Lösung von 75 kg des Natriumsalzes der β-Naphtolsulfosäure B in 500 Liter Wasser und 140 kg Ammoniak (von 10 Proc.) einlaufen. Der Farbstoff bildet sich direkt und wird durch Auswaschen und Umlösen gereinigt.

2. Bei der fabrikmässigen Darstellung geht man heute nicht mehr von dem festen, aus Alkohol krystallisirten Natronsalz aus, sondern verfährt nach dem Bd. 1, S. 637 sub c. beschriebenen Verfahren und stellt zunächst eine Lösung von saurem β-naphtolsulfosaurem Natron B dar, auf welches man unter Zusatz von Ammoniak die berechnete Menge Diazoazobenzolsulfosäure reagiren lässt.

Der Farbstoff bildet ein rothbraunes, in Wasser mit scharlachrother Farbe lösliches Pulver. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung entsteht ein gelbbrauner, flockiger Niederschlag. Natronlauge verursacht eine schmutzig violette Färbung; bei grösserer Koncentration scheidet sich ein violettrother Niederschlag ab. Kon-

[1]) D. R.-P. Nr. 18027 vom 18. März 1882 ab; nebst vier Zusatzpatenten vergl. Bd. 1, 635 ff. Ber. (1882) 15, 160, 1351.

centrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit rein blauer Farbe; beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine gelbbraune Färbung; bei grösserer Verdünnung eine rothe Lösung.

Anwendung. Wolle wird unter Zusatz von Glaubersalz und Schwefelsäure oder mit Weinsteinpräparat gefärbt. Seide färbt man im handwarmen Sudseifenbade, welches mit Schwefelsäure versetzt ist; man avivirt mit Schwefelsäure. Baumwolle wird im heissen Bade (ca. 75°) unter Zusatz von 10 Proc. (vom Gewicht der Baumwolle) Alaun und 5 Proc. Glaubersalz gefärbt. Das Färbebad wird aufgehoben und bei jeder folgenden Parthie wird die Hälfte Alaun und die Hälfte Farbstoff zugesetzt; es ist zweckmässig, den Alaun in Wasser gelöst zuzusetzen.

Biebricher Scharlach:

$$C_{22}H_{14}N_4S_2O_7Na_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} [4]SO_3Na \\ [1]N{=}N \end{matrix} \right. \\ C_{10}H_6 \left\{ \begin{matrix} [\alpha]N{=}N \\ [\beta](OH) \end{matrix} \right. \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} a \\ a \end{matrix}} \right\} C_6H_3.SO_3Na.$$

Synon.: Ponceau 3RB[A], Echtponceau B[B], Ponceau B[M], Altscharlach [By], Neuroth L[K], Ponceau 3R(D.R.-P. Nr. 16482).

Der von Nietzki[1]) entdeckte Farbstoff wurde seit dem Februar 1879 von der Firma Kalle und Co. zuerst in den Handel gebracht. Ein Patent auf die Darstellung desselben wurde an R. Krügener[2]) ertheilt. Die Priorität für die Entdeckung des Farbstoffs nahmen später Léo Vignon und Boas Boasson[3]) in Anspruch, jedoch haben die Genannten einen dem Doppelscharlach isomeren Farbstoff erhalten.

Der Farbstoff besteht im Wesentlichen aus dem Natronsalz des Amidoazobenzoldisulfosäure-azo-β-naphtols:

$$C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} SO_3Na \\ N{=}N.C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} SO_3Na \\ N{=}N[\alpha] \\ OH[\beta] \end{matrix} \right\} C_{10}H_6, \end{matrix} \right.$$

enthält aber noch gewöhnlich etwas Natronsalz des Amidoazobenzolmonosulfosäure-azo-β-naphtols:

$$C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} SO_3Na \\ N{=}N.C_6H_4.N{=}N[\alpha] \\ OH[\beta] \end{matrix} \right\} C_{10}H_6.$$

Die gelben Nüancen enthalten ausserdem noch β-Naphtolorange.

---

1) Ber. (1880) **13**, 800; vergl. ibid. (1880) **13**, 542, 803, 980, 1838. — 2) D. R.-P. Nr. 16482 vom 14. November 1879. — 3) Ber. (1880) **13**, 1060.

Die **Darstellung** des Farbstoffs ist in dem D. R.-P. Nr. 16482 [1]) (vom 14. November 1879) von **Rudolph Krügener** enthalten. Daselbst heisst es, wie folgt:

Verfahren zur Darstellung gelber, rother und violetter Farbstoffe durch Einwirkung der Diazoverbindungen des Amidoazobenzols und der Homologen, sowie der Sulfosäuren dieser Körper auf Phenole, Naphtole und Dioxynaphtalin und deren Sulfosäuren, zum Theil unter Anwendung der nach dem unter P. R. Nr. 4186 patentirten Verfahren dargestellten Sulfosäuren.

Das neue Verfahren bezweckt die Herstellung von Farbstoffen, deren Nüance reiner und klarer ist, die beständiger gegen Seife und Licht sind, und deren Färbekraft bedeutend grösser ist, als die der bis jetzt hergestellten Naphtolfarben.

Um z. B. einen rothen Farbstoff herzustellen, der in der Nüance der reinen Kochenille fast gleich kommt, und der mit Ponceau 3 R bezeichnet werden soll, verfährt man folgendermaassen: 50 kg schwefelsaures Amidoazobenzol oder 47 kg salzsaures Salz werden in 230 kg rauchende Schwefelsäure von 14 Proc. Anhydridgehalt unter Abkühlen des Gefässes langsam eingetragen und darauf im Wasserbade auf 60 bis 70° (im Inneren) allmählich so lange erwärmt, bis eine Probe sich klar in Wasser löst; es hat sich alsdann die Disulfosäure des Amidoazobenzols gebildet. Man verdünnt mit Wasser und neutralisirt mit Aetznatron. Die Lösung des so erhaltenen Natronsalzes der Amidoazobenzoldisulfosäure wird mit 50 kg Salzsäure von 30 Proc. HCl angesäuert, stark abgekühlt (3 bis 5° C.) und mit noch so viel Wasser versetzt, dass alle Krystalle sich lösen; dieser Lösung wird die berechnete Menge von 14 kg salpetrigsaurem Natron von 100 Proc., welches in zwei bis drei Theilen Wasser gelöst ist, allmählich unter fortwährendem Abkühlen zugesetzt; es bildet sich dadurch die Diazoazobenzoldisulfosäure. Andererseits löst man 29 kg β-Naphtol mit 16 kg Aetznatron (100 Proc.) in so viel Wasser, dass beim Erkalten Alles gelöst bleibt, kühlt darauf stark ab (3 bis 5°) und lässt nun die oben beschriebene Lösung, die Diazoazobenzoldisulfosäure, langsam unter Umrühren zufliessen. Der Farbstoff bildet sich sofort; er wird ausgesalzen, filtrirt, gepresst und durch Umlösen gereinigt. Die Homologen des Amidoazobenzols, wie Amidoazotoluol, Amidoazoxylol, sowie Methyl- und Aethylamidoazobenzol, -toluol und -xylol nach obiger Beschreibung sulfirt, diazotirt und mit β-Naphtolnatron zusammengebracht, geben ebenfalls sehr schöne orangerothe und rothe Farbstoffe. Das β-Naphtol kann hierbei auch durch α-Naphtol, Phenol oder durch Dioxynaphtalin ersetzt werden. Auch das Amidoazonaphtalin giebt bei gleicher Behandlung, wie oben, mit α- oder β-Naphtol, Phenol und Dioxynaphtalin einen schönen rothen Farbstoff.

Das Amidoazobenzol oder dessen oben erwähnte Homologen, sowie das Amidoazonaphtalin, mit salpetrigsaurem Natron und Salzsäure diazotirt, geben mit den Mono- oder Disulfosäuren der beiden Naphtole, der Dioxynaphtaline und des Phenols Farbstoffe, die in der Nüance von Roth bis Violett variiren, und die sich alle durch eine grosse Färbekraft auszeichnen.

Ferner habe ich noch folgende gemischte, neue Amidoazoverbindungen hergestellt:

---

[1]) Den Patentanspruch vergl. S. 77.

$C_6H_5—N{=}N—C_7H_6(NH_2)$, $C_8H_9—N{=}N—C_6H_4(NH_2)$,
$C_6H_5—N{=}N—C_8H_8(NH_2)$, $C_8H_9—N{=}N—C_7H_6(NH_2)$,
$C_6H_5—N{=}N—C_{10}H_6(NH_2)$. $C_8H_9—N{=}N—C_{10}H_6(NH_2)$.

$C_7H_7—N{=}N—C_6H_4(NH_2)$, $C_{10}H_7—N{=}N—C_6H_4(NH_2)$,
$C_7H_7—N{=}N—C_8H_7(NH_2)$, $C_{10}H_7—N{=}N—C_7H_6(NH_2)$,
$C_7H_7—N{=}N—C_{10}H_6(NH_2)$. $C_{10}H_7—N{=}N—C_8H_7(NH_2)$.

In diese Körper kann Methyl und Aethyl, an Kohlenstoff gebunden, eingeführt werden; auch kann Methyl und Aethyl vorher in die betreffenden Amide eingeführt werden, und können dann erst die gemischten Amidoazoverbindungen hergestellt werden.

Ich beschreibe die Darstellung einer dieser gemischten Verbindungen; die Darstellung sämmtlicher oben in Formeln angeführten Verbindungen ist eine vollständig analoge.

Anilin wird mit der sehr genau berechneten Menge von salpetrigsaurem Natron und Salzsäure in Diazobenzolchlorid übergeführt; die Lösung dieses Chlorids wird der genau berechneten Menge von Xylidin unter kräftigem Umrühren zugemischt; es bildet sich dabei das Diazobenzolamidoxylol, welches durch Einwirkung von salzsaurem Xylidin in die isomere Amidoazoverbindung verwandelt wird:

$$C_6H_5—N{=}N—C_8H_8(NH_2).$$

Die Darstellung der Sulfosäuren der gemischten Amidoazoverbindungen geschieht analog derjenigen der Disulfosäure des Amidoazobenzols, wobei man, wenn die Monosulfosäure hergestellt werden soll, so viel rauchende, 14 Proc. Anhydrid haltende Schwefelsäure nimmt, dass der Anhydridgehalt in derselben einem gleichen Molekül der gemischten Amidoazoverbindung entspricht, und zur Darstellung der Disulfosäure entsprechend zwei Moleküle Anhydrid nimmt:

$$\underset{\text{Amidoazobenzoltoluol}}{C_6H_5—N{=}N—C_7H_6(NH_2) + 2\,SO_3} \quad = \quad \underset{\text{Amidoazobenzoltoluoldisulfosäure}}{C_6H_5—N{=}N—C_7H_4\begin{Bmatrix}SO_3H\\SO_3H\end{Bmatrix}NH_2.}$$

Nachdem man mit Wasser verdünnt hat, neutralisirt man mit Aetznatron und fällt das Natronsalz mit Kochsalz, oder man neutralisirt mit Kalkmilch und verwandelt das Kalksalz in das Natronsalz.

Die so erhaltenen Mono- und Disulfosäuren dieser sämmtlichen gemischten Amidoazoverbindungen geben, mit salpetrigsaurem Natron und Salzsäure diazotirt, Diazoazoverbindungen, welche mit Naphtolen, Dioxynaphtalinen und Phenol gelbe, rothe, violette und blauviolette Farbstoffe geben.

Die Diazoverbindung der gemischten Amidoazoverbindungen geben mit den Mono- und Disulfosäuren der Naphtole, der Dioxynaphtaline und des Phenols ebenfalls Farbstoffe, welche in der Nüance röther oder bläulicher sind als die vorgenannten.

Aus der von Fr. Grässler durch P. R. Nr. 4186 patentirten Sulfosäure (Mono-) des Amidoazobenzols und seiner Homologen erhält man durch Diazotiren derselben (man nimmt dazu das im Handel unter dem Namen „Echtgelb“ vorkommende Natronsalz) und Einwirkenlassen auf α- und β-Naphtol, Phenol und Dioxynaphtalin schöne rothe und violette Farbstoffe; von diesen ist der Farbstoff, den man bei Anwendung des β-Naphtols erhält, der schönste.

In sehr engem Zusammenhange mit dem vorigen steht das D. R.-P. Nr. 16483[1]) von Fr. Grässler vom 3. December 1879. Dasselbe lautet:

Neuerungen an dem Krügener'schen Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen, P. R. Nr. 16482, zum Theil unter Anwendung der nach dem unter P. R. Nr. 4186 patentirten Verfahren dargestellten Sulfosäuren.

1 Molekül amidoazobenzolsulfosaures Natron wird in der 40- bis 50fachen Wassermenge gelöst; die Flüssigkeit wird mit 2 Molekülen Salzsäure und 1 Molekül salpetrigsaurem Natron versetzt; hierbei entsteht Diazoazobenzolsulfosäure nach dem Vorgang:

$$SO_3HC_6H_4{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}NH_2 + HNO_2 = C_6H_4 \begin{cases} N{=}N.C_6H_4.N{=}N \\ SO_3 \end{cases} + 2H_2O.$$

Die so entstandene Flüssigkeit lässt man in die alkalische Lösung von 1 Molekül Resorcin oder Orcin fliessen, mit der Vorsicht, dass stets ein kleiner Alkaliüberschuss vorherrscht. Man fällt den entstandenen Farbstoff mit Kochsalz und reinigt denselben in üblicher Weise durch wiederholtes Auflösen und Fällen.

Statt des phenolartigen Körpers kann auch eine Sulfosäure desselben angewendet werden.

In derselben Weise kann aus salzsaurem Amidoazobenzol salzsaures Diazoazobenzol erzeugt werden.

Aus diesem wird unter denselben Bedingungen durch Einwirkung des Phenols selbst (wie Alphanaphtol, Betanaphtol, Resorcin, Orcin, Dioxynaphtalin) ein unlöslicher Farbstoff erzeugt, welcher durch Behandlung mit der vier- bis fünffachen Menge rauchender Schwefelsäure von 16 bis 20 Proc. Anhydridgehalt in die lösliche Sulfosäure übergeführt wird.

Statt des Amidoazobenzols können in allen hier angeführten Fällen Homologe desselben angewendet werden.

Das Natronsalz der Monosulfosäure ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und krystallisirt in braunen Nadeln. Wird es mit wenig heissem Wasser übergossen, so quillt es zu einer dicken Gallerte auf. Das Natronsalz der Disulfosäure ist bereits in kaltem Wasser leicht löslich. Uebergiesst man die Salze mit concentrirter Schwefelsäure, so lösen sie sich darin — ähnlich wie Safranin — mit grüner Farbe; beim Verdünnen wird die Lösung violett, dann roth, schliesslich braun.

Wird der Farbstoff in schwach alkalischer Lösung mit Zinkstaub reducirt, so bildet sich Amidonaphtol und die Mono- resp. die Disulfosäure des Amidoazobenzols. Durch Zinnchlorür spaltet er sich in Phenylendiaminsulfosäure (resp. Phenylendiamin), Sulfanilsäure und α-Amido-β-naphtol.

Das Kalksalz der beiden Farbsäuren ist unlöslich. Auf Wolle und Seide liefert der Farbstoff in saurem Bade ein der Kochenille ähnliches Roth.

---

[1]) Den Patentanspruch vergl. S. 77.

Das Handelsprodukt bildet ein rothbraunes, in Wasser mit gelbrother Farbe lösliches Pulver. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung werden in koncentrirter Lösung rothe Flocken gefällt. Natronlauge verursacht in der wässerigen Lösung einen braunrothen Niederschlag. In koncentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit grüner Farbe; beim Verdünnen mit Wasser wird die Farbe erst blau, dann fallen braunrothe Flocken aus.

Ponceau S extra [A] [1]):

$$C_{22}H_{12}N_4S_4O_{13}Na_4 = \begin{array}{l} C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[4]SO_3Na\\ [1]N{=}N\end{array}\right. \\ C_{10}H_4\left\{\begin{array}{l}[?]N{=}N\\ [\beta]OH\\ (SO_3Na)_2\end{array}\right. \end{array}\!\!\!\left.\begin{array}{l}\\ \\ \end{array}\right\} C_6H_3SO_3Na,$$

entsteht bei der Einwirkung von Diazoazobenzoldisulfosäure auf β-Naphtoldisulfosäure.

Der Farbstoff bildet ein braunes, in Wasser mit fuchsinrother Farbe lösliches Pulver. Er wird von Salzsäure wenig verändert. Natronlauge erzeugt in der Lösung einen violetten, in viel Wasser löslichen Niederschlag. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; auf Zusatz von Wasser entsteht eine gelbrothe Lösung.

Orseillin 2 B [By]:

$$C_{24}H_{18}N_4O_7S_2Na_2 = C_6H_3\left\{\begin{array}{l}CH_3\\ SO_3Na\\ N{=}N{-}C_6H_3\left\{\begin{array}{l}CH_3\\ N{=}N{-}C_{10}H_5\left\{\begin{array}{l}[\alpha]OH\\ [\alpha]SO_3Na\end{array}\right.\end{array}\right.\end{array}\right.,$$

entsteht nach dem Patent Nr. 26012 durch Einwirkung der Diazoverbindung aus Amidoazotoluolmonosulfosäure auf α-Naphtolmonosulfosäure N W. Der Farbstoff bildet ein braunes, in Wasser mit fuchsinrother Farbe lösliches Pulver. Die wässerige Lösung färbt sich auf Zusatz von Salzsäure gelbroth, auf Zusatz von Natronlauge rothviolett. Koncentrirte Schwefelsäure löst ihn mit blauer Farbe; beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine fuchsinrothe Lösung. Wolle wird in saurem Bade orseilleroth gefärbt.

---

[1]) Ber. (1880) **13**, 542, 803, 980, 1838.

Kroceïnscharlach 7 B [By] [1]):

$$C_{24}H_{18}N_4S_2Na_2 = \begin{array}{l} C_6H_3\left\{\begin{array}{l}SO_3Na\\ CH_3\\ N{=}N\end{array}\right. \\ \qquad\qquad\qquad\left.\begin{array}{l}\\ \end{array}\right\} C_6H_3.CH_3. \\ C_{10}H_5\left\{\begin{array}{l}N{=}N\\ [\beta]OH\\ SO_3Na\end{array}\right. \end{array}$$

Dieser auch Ponoeau 6RB[A] genannte Farbstoff wird durch Einwirkung von Diazoazotoluolsulfosäure auf die β-Naphtolmonosulfosäure von Bayer dargestellt. Der Farbstoff bildet ein rothbraunes, in Wasser mit scharlachrother Farbe lösliches Pulver. Durch Salzsäure wird seine Lösung fuchsinroth gefärbt. Natronlauge bewirkt eine schmutzigviolette Färbung. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe, welche auf Zusatz von Wasser violettroth wird.

Bordeaux G [2]) [By]:

$$C_{24}H_{18}N_4O_7S_2Na_2 = C_6H_3\left\{\begin{array}{l}CH_3\\ SO_3Na\\ N{=}N{-}C_6H_3\left\{\begin{array}{l}CH_3\\ N{=}N{-}C_{10}H_5\left\{\begin{array}{l}[\beta]OH\\ [\beta]SO_3Na\end{array}\right.\end{array}\right.\end{array}\right.,$$

wurde 1879 von E. Frank durch Kombination von Diazoazotoluolmonosulfosäure mit β-Naphtolmonosulfosäure S dargestellt. Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade roth.

Bordeaux B [3]) [By]: $C_{26}H_{22}N_4O_7S_2Na_2$,

wird durch Einwirkung von Diazoazoxyloldisulfosäure auf β-Naphtol dargestellt.

Zu den sekundären Diazofarbstoffen gehören auch einige Substanzen, welche Wolle in saurem Bade blauschwarz färben, nämlich das Azoschwarz [M] oder Blauschwarz [B], das Naphtolschwarz [C] und das Wollschwarz [A] und [B]. Von diesen entstehen die ersten drei Farbstoffe durch Kombination von Diazoazonaphtalinsulfosäuren mit β-Naphtolsulfosäuren.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 18027 (S. 77). — [2]) Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. Englisches Patent Nr. 5003/1879. — [3]) Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. Englisches Patent Nr. 5003/1879.

Blauschwarz B [B]: $C_{30}H_{17}N_4O_{10}S_3Na_3$

$$= C_{10}H_6\begin{cases}SO_3Na\\ [\beta]N{=}N{-}C_{10}H_6[\alpha]N{=}N{-}C_{10}H_4\begin{cases}OH\\ (SO_3Na)_2\end{cases}\end{cases}.$$

Der auch unter dem Namen Azoschwarz [M] bekannte Farbstoff wurde 1882 von der Badischen Anilin- und Sodafabrik zuerst in den Handel gebracht. Es entsteht, wenn man das aus β-Naphtylaminsulfosäure [1]) und α-Naphtylamin erhaltene β-Naphtylaminazo-α-naphtylamin diazotirt und die so erhaltene Diazoverbindung mit β-Naphtoldisulfosäure R kombinirt und bildet ein blauschwarzes, in Wasser mit blauvioletter Farbe lösliches Pulver. Auf Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung scheidet sich ein blauer Niederschlag ab. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blaugrüner Farbe; diese Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser erst blau, dann scheidet sich ein blauer Niederschlag ab. Wolle wird in saurem Bade blauviolett gefärbt.

Naphtolschwarz [C]: $C_{30}H_{16}N_4O_{13}S_4Na_4$

$$= C_{10}H_5\begin{cases}(SO_3Na)_2\\ N{=}N{-}C_{10}H_6{-}N{=}N{-}C_{10}H_4\begin{cases}OH\\ (SO_3Na)_2\end{cases}\end{cases}.$$

Der Farbstoff wird nach Patent Nr. 39029 (S. 110) in der Weise dargestellt, dass man zunächst die aus β-Naphtoldisulfosäure G durch Erhitzen mit Ammoniak gebildete β-Naphtylamindisulfosäure G diazotirt und mit α-Naphtylamin kombinirt. Das so erhaltene β-Naphtylamindisulfosäure-azo-α-naphtylamin wird sodann in die Diazoverbindung umgewandelt und die letztere mit R-Salz kombinirt.

Der Inhalt des Patentes Nr. 39029 lautet: Unsere Erfindung beruht auf der Beobachtung, dass schwarzblaue Farbstoffe von werthvollen Eigenschaften erhalten werden, wenn Naphtolsulfosäuren mit denjenigen Diazoazonaphtalinsulfosäuren in Verbindung treten, welche durch Einwirkung von Diazonaphtalinsulfosäuren auf α-Naphtylamin und Diazotiren dieser Amidoazonaphtalinsulfosäuren entstehen. Die durch Sulfiren von Amidoazonaphtalin dargestellten Amidoazonaphtalinsulfosäuren lassen sich nicht mit gleichem Erfolg verwenden.

Die Reaktion zur Darstellung der Amidoazonaphtalinsulfosäuren und deren Ueberführung in die Diazoazoverbindung verläuft am glattesten bei Verwendung der Naphtylamindisulfosäuren, während die Monosulfosäuren schwer, zum Theil auch nur unvollständig reagiren.

Wir geben im Nachstehenden Beispiele von Arbeitsbedingungen, die zu guten Resultaten führen.

---

[1]) Darunter ist das nach Patent Nr. 20760 erhaltene Gemenge von β-Naphtylaminsulfosäuren verstanden.

Beispiel I. 35 kg α- oder β-naphtylamindisulfosaures Natrium, in 300 Liter Wasser gelöst, werden mit 30 kg Salzsäure (21° B.) angesäuert und hierauf mit der Lösung von 7 kg Natriumnitrit unter Rühren versetzt. Man lässt dann die Lösung von 18 kg salzsaurem α-Naphtylamin in 500 Liter Wasser unter beständigem Rühren zufliessen. Das dunkelviolette Reaktionsprodukt scheidet sich sofort aus. Nach zwölfstündigem Stehen werden 12 kg Salzsäure und dann unter Kühlung wiederum 7 kg Natriumnitrit zugegeben. Die nach mehrstündigem Stehen fertig gebildete Diazoazoverbindung lässt man auf eine alkalisch gehaltene Lösung von 25 kg naphtolmonosulfosaurem oder 38 kg naphtoldisulfosaurem Natrium einwirken. Der entstandene Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt.

Beispiel II. 25 kg β-naphtylamin-α-monosulfosaures Natrium werden wie in Beispiel I. diazotirt und mit α-Naphtylamin kombinirt, das schwer lösliche Reaktionsprodukt abfiltrirt und in Natronlauge gelöst. In diese Lösung werden bei 30° C. zuerst 7 kg Nitrit und dann 30 kg Kochsalz gegeben. Die Farbstoffbildung geschieht wie unter I. beschrieben.

Wird in diesen Beispielen als Naphtolsulfosäure die β-Naphtol-Δ-disulfosäure (R), die β- oder α-Naphtolmonosulfosäure Schäffer's oder eine der Sulfosäuren der Patente Nr. 26 012 und Nr. 32 291 angewendet, so erhält man bläulicher nüancirte, bei Anwendung der β-Naphtol-β-disulfosäure (γ-Säure) oder einer der Säuren der Patente Nr. 18 027 und Nr. 22 038 röthlicher nüancirte Farbstoffe.

Die Wahl der Naphtylaminsulfosäure hat, wie schon oben angedeutet, bedeutenden Einfluss auf den Verlauf der Reaktion und eben solchen auf die Löslichkeit, beziehungsweise auf die Färbeeigenschaften des Produkts. Die isomeren α-Naphtylaminsulfosäuren (Witt, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XIX, S. 55), die β-Naphtylaminmonosulfosäuren der Patente Nr. 20 760, 29 084 und 22 547 und die durch Reduktion der Nitronaphtalinmonosulfosäuren erhaltenen Säuren liefern in verdünnter Schwefelsäure schwer lösliche Produkte. Die α-Naphtylamindisulfosäure, welche man durch Sulfiren von α-Naphtylamin-, beziehungsweise β-Naphtylaminmonosulfosäure erhält, die Trisulfosäure des Patents Nr. 22 545, die β-Naphtylamindisulfosäure des Patents Nr. 35 019 oder diejenigen Säuren, welche durch Umsetzen der beiden β-Naphtoldisulfosäuren und der β-Naphtoltrisulfosäure mit Ammoniak entstehen, sowie schliesslich die aus der Nitronaphtalindisulfosäure gewonnenen Säuren führen zu Farbstoffen, die in verdünnter Schwefelsäure leichter löslich sind.

Das Naphtolschwarz des Handels, welches stets Naphtolgrün B (vergl. S. 39) enthält, bildet ein blauschwarzes, in Wasser mit violetter Farbe lösliches Pulver. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung entsteht ein rothvioletter Niederschlag. Natronlauge fällt einen blauen, in Wasser löslichen Niederschlag. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit grüner Farbe; beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung zunächst blau, dann fällt ein rothvioletter Niederschlag aus. Wolle wird in saurem Bade blauschwarz gefärbt.

Echtviolett [By]:

$$C_{26}H_{16}N_4O_7S_2Na_2 = C_6H_4 \begin{cases} [4]SO_3Na \\ [1]N{=}N.[\alpha]C_{10}H_6[\alpha]N{=}N.C_{10}H_5 \begin{cases} [\beta]OH \\ [\beta]SO_3Na \end{cases} \end{cases}$$

entsteht durch Kombination von Diazobenzolsulfosäure mit α-Naphtylamin, Diazotiren des erhaltenen Sulfanilsäure-azo-naphtylamins und Kombiniren mit β-Naphtolsulfosäure.

Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade oder mit Chromsalz vorgebeizt röthlich violett.

Seine Darstellung ist auch in dem Patent Nr. 40977 von L. Casella und Co. beschrieben.

Das Patent Nr. 40977 (vom 14. April 1885) lautet, wie folgt:

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung schwarzblauer Azofarbstoffe (Zusatz zu Patent Nr. 39029; s. o.).

Farbstoffe, ähnlich denjenigen des Hauptpatentes, erhält man auch, wenn man die dort angewandten Diazonaphtalinsulfosäuren durch die Diazoderivate der Sulfanilsäure, m-Amidobenzolsulfosäure, o- und p-Toluidinsulfosäure, Xylidinsulfosäure, der Disulfosäuren der genannten Basen, der Benzidindisulfosäure und Tolidindisulfosäure ersetzt. (Griess, Ber. XIV, 300. Brunnemann, Ann. 202. Neale, Ann. 203.)

Die mit Hülfe dieser Säuren erhaltenen Farbstoffe färben thierische Faser schwarz. Die Färbungen haben im Allgemeinen einen röthlicheren Schein, als die entsprechenden des Hauptpatents.

Die Farbstoffe lösen sich in koncentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe. Das Darstellungsverfahren ist für alle Farbstoffe das gleiche. Es werden z. B. 29,5 kg m-amidobenzolsulfosaures Natron oder die äquivalente Menge einer anderen der genannten Säuren in wässeriger Lösung mit 25 kg Salzsäure und 7 kg Nitrit diazotirt und hierauf eine Lösung von 18 kg salzsaurem α-Naphtylamin hinzugefügt. Nach schwachem Anwärmen wird die ausgeschiedene Amidoazosäure abfiltrirt und dann in 500 Liter Wasser und 4 kg Natronhydrat gelöst. Zu der ca. 30° warmen Lösung setzt man 7 kg Nitrit und danach 25 kg Salzsäure. Es bildet sich ein brauner Niederschlag der Diazoazosäure, der in eine schwach alkalisch gehaltene Lösung von 36 kg naphtoldisulfosaurem Natron oder der äquivalenten Menge Naphtol oder Naphtolmonosulfosäure eingetragen wird.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, welche durch Einwirkung der Diazoderivate der Sulfanilsäure, der m-Amidobenzolsulfosäure, der o- und p-Toluidinsulfosäure, der Xylidinsulfosäure und der Benzidin- und Tolidisulfosäuren auf α-Naphtylamin, Diazotiren der so erhaltenen Körper und weitere Kombination mit α- und β-Naphtol, sowie deren Mono- und Disulfosäuren, erhalten werden.

Gleichfalls die Darstellung von blauschwarz färbenden Azofarbstoffen bezweckt das Patent Nr. 41510 vom 1. Februar 1887 der Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. Dasselbe lautet:

Verfahren zur Darstellung einiger Wolle bordeaux und blauschwarz färbender Azofarbstoffe aus alkylirten Naphtylaminsulfosäuren.

Wir haben gezeigt, dass die durch Einwirkung von Alkylhalogenen auf naphtylaminsulfosaure Salze entstehenden, alkylirten Naphtylaminsulfosäuren die Eigenschaft besitzen, mit Tetrazoverbindungen der Diphenylreihe sehr blaurothe Farbstoffe zu bilden, welche Baumwolle direct ohne Beize färben.

Es hat sich nun ergeben, dass auch bei der Herstellung der gewöhnlichen Azofarbstoffe die Einführung der Alkylgruppen in die Naphtylaminsulfosäuren eine grosse Veränderung der Nüancen herbeiführt. Die durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Naphtylaminsulfosäuren entstehenden gelb bis hochrothen Azofarbstoffe, geben bei Ersatz der letzteren durch ihre alkylirten Derivate blauroth beziehungsweise blauschwarz färbende Produkte.

Den Gegenstand dieses Patents bilden einige dieser Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Diazoverbindungen der Amidoazobenzolsulfosäuren des Paranitranilins und der Amidonaphtalin-azo-benzolsulfosäuren auf methylirte, äthylirte, butylirte, amylirte oder benzylirte β-Naphtylaminsulfosäuren entstehen.

Man stellt diese Farbstoffe am besten in der Weise dar, dass man die Diazoverbindungen in die neutralen oder schwachsauren, organischsauren Lösungen der alkylirten Naphtylaminsulfosäuren einträgt und die dabei entstehenden freien Farbstoffsäuren in ihre Alkalisalze überführt.

In Folgendem geben wir eine genaue Darstellungsbeschreibung der einzelnen von uns als werthvoll erkannten Farbstoffe:

I. Diazobenzolsulfosäure und Methyl-β-naphtylamin-β-monosulfosäure. 1. Ein schönes, leichtlösliches, ausserordentlich langsam ziehendes Bordeaux erhält man, wenn die durch Diazotirung von 4 kg Amidoazobenzolsulfosäure mit 10 kg Natriumnitrit und 80 kg Salzsäure von 21° B. entstehende Diazoazobenzolsulfosäure mit einer Lösung von 40 kg methyl-β-naphtylamin-β-monosulfosaures Natron in 400 Liter Wasser zusammengebracht und so viel essigsaures Natron (ca. 60 kg) zugesetzt wird, bis die Farbstoffbildung vollendet ist. Darauf neutralisirt man die entstehende blaurothe Farbstofflösung mit freiem Alkali oder Alkalikarbonat, salzt aus, filtrirt ab und trocknet den Farbstoff.

Wendet man an Stelle der alkylirten β-Naphtylamin-β-monosulfosäure das Alkylirungsprodukt der von uns entdeckten β-Naphtylamin-delta-monosulfosäure an, so wird dadurch eine noch blauere Nüance erzielt, doch ist es hier wie bei allen diesen Farbstoffen irrelevant, welche Alkylgruppe hierbei Verwendung gefunden hat.

II. Paradiazonitrobenzol- und Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure. 2. Ein sehr luft- und lichtechter, blaurother Farbstoff bildet sich bei der Einwirkung von Paradiazonitrobenzol auf Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure. 40 kg Paranitranilin werden in 400 Liter Wasser und 100 kg Salzsäure von 21° B. gelöst und mit einer Lösung von 20 kg Natriumnitrit versetzt. Das so gebildete Paradiazonitrobenzolchlorid lässt man darauf in eine wässerige Lösung von 80 kg äthyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosaures Natron und 70 kg essigsaures Natron einlaufen, es bildet sich dann ein tiefschwarzer Niederschlag, der sich nach dem Versetzen mit Alkali in Wasser löst und durch Aussalzen und Trocknen isolirt werden kann.

III. Diazonaphtalin-azo-benzolsulfosäure und Aethyl-β-naphtylamin-δ-sulfosäure. 3. Lässt man in derselben Weise, wie im Beispiel I. und II., die Diazoverbindung desjenigen Amidoazokörpers, welcher sich bei der Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf α-Naphtyl-

amin bildet und Ber. der deutsch. chem. Ges. Bd. 12, 427 beschrieben ist, mit Aethyl-β-naphtylamin-δ-sulfosäure in organischsaurer oder neutraler Lösung zusammen kommen, so bildet sich ein in Wasser sehr leicht löslicher, gut egalisirender Azofarbstoff, der Wolle im sauren Bade schön blauschwarz zu färben vermag.

Zu 50 kg Amidonaphtalin-azo-benzolsulfosäure sind 40 kg äthyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosaures Natron erforderlich.

Patentanspruch. Verfahren zur Darstellung einiger Wolle bordeaux und blauschwarz färbender Azofarbstoffe durch Einwirkung der Amidoazobenzolsulfosäure, Paranitranilin und Amidonaphtalin-azo-benzolsulfosäure auf die methylirten, äthylirten, propylirten, amylirten und benzylirten β-Naphtylaminsulfosäuren.

Wollschwarz [A], [B]: $C_6H_3\begin{cases}N{=}N.C_6H_4.SO_3Na\\SO_3Na\\N{=}N.C_{10}H_6.NH.C_6H_4.CH_3\end{cases}$.

Das Verfahren zur Darstellung dieses von L. Schad 1886 entdeckten Farbstoffs ist durch das Patent Nr. 38425 (vergl. S. 106) geschützt.

Der Inhalt des letzteren lautet: Wird das p-Tolyl-β-naphtylamin mit der Diazoverbindung der Azobenzoldisulfosäure kombinirt, so entsteht ein Farbstoff, welcher Wolle in saurem Bade blauschwarz färbt.

Zur Darstellung des Farbstoffs verfährt man wie folgt:

Das p-Tolyl-β-naphtylamin wird in der zwanzigfachen Menge Alkohol gelöst und mit der äquivalenten Menge Salzsäure von 20° B. versetzt. Sodann trägt man die äquivalente Menge Diazoazobenzoldisulfosäure ein, wobei sich die freie Säure des Farbstoffs bildet. Letztere wird mit Kochsalz ausgesalzen, abfiltrirt und so lange ausgewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Der Rückstand wird hierauf mit Sodalösung aufgenommen, die erhaltene Lösung filtrirt und der Farbstoff ausgesalzen, wobei er sich in feinen Krystallblättchen abscheidet. Er wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet.

Der Farbstoff bildet ein blauschwarzes, in Wasser mit violetter Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in der Lösung einen rothvioletten Niederschlag, Natronlauge einen violetten Niederschlag. Von koncentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit blauer Farbe gelöst. Wasser ruft in dieser Lösung einen braunen Niederschlag hervor. Wird Wollschwarz einige Zeit mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so spaltet es sich nach Witt[1]) in Amidoazobenzoldisulfosäure und p-Tolunaphtazin.

Anwendung. Das Wollschwarz wird mit dem halben Gewicht Weinsteinpräparat von dem zur Verwendung gelangenden Quantum Farbstoff gefärbt, giebt bei vierprocentiger Auffärbung eine dunkelblauviolette, bei achtprocentiger eine tiefschwarzblaue Nüance und

---

[1]) Ber. (1887) 20, 571.

lässt sich mit allen aus sauren Bädern ziehenden Farbstoffen gemeinschaftlich zu Mischtönen verarbeiten. Durch Zusatz von Naphtolgelb und Aethylgrün wird ein schönes Tiefschwarz erzielt.

Beim Färben geht man heiss ein, treibt unter fortwährendem Hantiren langsam zum Kochen und zieht, je mehr sich die Temperatur des Färbebades dem Kochpunkt nähert, um so fleissiger um. Letzteres ist zur Erzielung egaler Nüancen durchaus nothwendig, da das Wollschwarz die Eigenthümlichkeit hat, beim Kochen schnell auf die Faser zu fallen. Das Wollschwarz ist sehr wasch- und walkecht und auch luftbeständig.

Amidoazobenzoldisulfosäure-azo-α- (oder β-) Naphtylamin: $C_6H_4\begin{cases}[4]SO_3H\\ [1]N{=}N[1]C_6H_3\begin{cases}[4]N{=}N.C_{10}H_6[\alpha]NH_2\\ [?]SO_3H\end{cases}\end{cases}$.

Dieser braune Farbstoff wurde von den Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co.[1]) in Elberfeld erhalten.

Die Darstellung geschieht in folgender Weise: 50 kg amidoazobenzolsulfosaures (am besten disulfosaures) Natron werden in 100 Liter Wasser gelöst und durch Zusatz von 50 kg Salzsäure und 10 kg salpetrigsaurem Natron diazotirt. Die entstandene Diazoazobenzolsulfosäure giesst man nach längerem Stehen in eine Lösung von 21 kg Naphtylamin (α- oder β-) und 50 kg Salzsäure in 1000 Liter Wasser ein. Der sich sofort niederschlagende braune Farbstoff wird auf Filtern gesammelt, in das Ammoniak- oder Natronsalz übergeführt und getrocknet.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 20 000 vom 21. März 1882 ab.

Neunundzwanzigstes Kapitel.

Substantive Baumwollfarbstoffe. — Violettschwarz. — Brillantgelb. — Chrysophenin. — Hessisch Gelb. — Hessisch Violett. — Hessisch Purpur N. — Hessisch Purpur P. — Hessisch Purpur B. — Hessisch Purpur D. — Kongo. — Chrysamin G. — Azoorseillin. — Benzidinblau. — Deltapurpurin G. — Kongogelb en pâte. — Kongo GR. — Kongo-Korinth. — Brillantkongo G. — Bordeaux extra. — Sulfanilgelb. — Benzopurpurin B. — Benzopurpurin 4 B. — Benzopurpurin 6 B. — Deltapurpurin 7 B. — Deltapurpurin 5 B. — Azoblau. — Rosazurin B. — Kongo-Korinth B. — Kongo 4 R. — Brillantkongo R. — Chrysamin R. — Rosazurin G. — Rosazurin B B. — Benzidinroth. — Benzoazurin G. — Azoviolett. — Rosazurin (alt). — Heliotrop. — Anwendung der Farbstoffe der Kongogruppe.

3. Farbstoffe der Kongogruppe.

Die Farbstoffe der dritten Gruppe der zweimal den Azorest —N=N— enthaltenden Disazofarbstoffe werden in der Weise dargestellt, dass man eine Tetrazoverbindung, welche durch Diazotiren eines primären aromatischen Diamins entsteht, mit zwei gleichen oder verschiedenen Molekülen eines Amins oder Phenols kombinirt. Nach ihrer Bildungsweise nennt man diese Klasse der Disazoverbindungen häufig auch Tetrazofarbstoffe. Zu diesen gehört insbesondere eine Reihe von Farbstoffen, welche in den letzten Jahren insofern eine ganz ungewöhnliche Bedeutung erlangt haben, als dieselben, wie bereits S. 12, 18 und 19 hervorgehoben wurde, das Vermögen besitzen, Baumwolle direkt zu färben. Der erste dieser substantiven Baumwollfarbstoffe war das im Jahre 1885 von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin in den Handel gebrachte Kongo. Daher wird die ganze Klasse derartiger Disazofarbstoffe auch als die Farbstoffe der Kongogruppe bezeichnet.

Der Farbstoff Kongo wird durch Kombination des durch Diazotiren von Benzidin erhaltenen Tetrazodiphenylchlorids mit Naphthionsäure dargestellt und besitzt als Natronsalz demnach die Formel:

$$C_{12}H_8 \begin{cases} N{=}N.C_{10}H_5(NH_2)SO_3Na \\ N{=}N.C_{10}H_5(NH_2)SO_3Na \end{cases}.$$

Die Eigenschaft des Farbstoffs, beim Kochen seiner wässerigen Lösung mit Baumwolle sich mit der letzteren zu verbinden und dieselbe auf diese Weise waschecht zu färben, rührt zweifellos von dem Diphenylrest und nicht von dem Rest der Naphthionsäure her, denn auch fast allen anderen Azofarbstoffen, welche durch Kombination von Tetrazodiphenyl aus Benzidin [1]) mit Sulfosäuren oder Karbonsäuren von Aminen oder Phenolen entstehen, kommt, soweit sie löslich sind, die Eigenschaft zu, Baumwolle direkt zu färben. Dagegen zeigen andererseits Azofarbstoffe der früher beschriebenen Gruppen aus Naphthionsäure und Diazoverbindungen aus Monoaminen dieses Verhalten nicht.

Wie G. Schultz [2]) zeigte, ist das Benzidin ein Diparadiamidodiphenyl:

$$\begin{array}{l} C_6H_4[4]NH_2 \\ |[1] \\ C_6H_4[4]NH_2 \end{array}.$$

Die Konstitution der Base ist auf die Eigenschaft der daraus hervorgehenden Azofarbstoffe in Bezug auf die Anziehung zur Pflanzenfaser von ausschlaggebender Bedeutung. Dass nicht der Diphenylrest allein dieses Verhalten bedingt, geht daraus hervor, dass Azofarbstoffe aus dem o-Monoamidodiphenyl (Bd. I, 357) oder aus dem p-Monoamidodiphenyl (Bd. I, 358) sich nicht mit der Pflanzenfaser verbinden. Letztere Eigenschaft kommt demnach nur den Farbstoffen aus dem Diamin zu. Aber auch dieses muss eine bestimmte Konstitution haben, denn das von G. Schultz [3]) entdeckte und als o-p-Diamidodiphenyl erkannte Diphenylin: $\begin{array}{l} C_6H_4[4]NH_2 \\ |[1] \\ C_6H_4[2]NH_2 \end{array}$, liefert Azofarbstoffe, welche Baumwolle nur schwach färben.

Es ist demnach der Paradiamidodiphenylrest [4]): $\begin{array}{l} C_6H_4[4]N= \\ |[1] \\ C_6H_4[4]N= \end{array}$, welcher dem Kongo die Fähigkeit ertheilt, sich mit der Pflanzenfaser zu verbinden.

---

[1]) Vergl. die unten citirten Patente. — [2]) Ann. (1874) 174, 227; vergl. Bd. I, S. 359. Griess erhielt im Jahre 1867 (J. pr. Ch. 101, 91) durch Kombination von Tetrazodiphenyl mit Anilin einen explosiven Diazoamidokörper. Der erste Azofarbkörper aus Benzidin wurde von G. Schultz (Ann. 207, 334; vergl. Dissertation von H. Schmidt, Strassburg 1879) durch Kombination von Tetrazodiphenyl mit Phenol dargestellt. Ueber weitere Benzidinazofarben vergl. Ber. (1884) 17, 462. — [3]) Vergl. Bd. 1, 358. — [4]) R. Möhlau (Ber. 19, 2015) versucht diese Annahme dadurch zu beweisen, dass er gebleichte Baumwolle durch Erwärmen mit einer Lösung von salzsaurem Benzidin beizen konnte.

Ganz analog dem Benzidin verhält sich das demselben homologe, aus o-Nitrotoluol dargestellte *o-Tolidin* (Bd. I, 361), von welchem G. Schultz[1]) nachgewiesen, dass es gleichfalls eine Diparaamidodiphenylverbindung ist und die Konstitution:

$$\begin{array}{l} C_6H_3\left\{\begin{array}{l}{[3]}CH_3\\ {[4]}NH_2\end{array}\right.\\ |\;{[1]}\\ C_6H_3\left\{\begin{array}{l}{[4]}NH_2\\ {[3]}CH_3\end{array}\right.\end{array},$$

besitzt. Auch diese Base[2]) liefert nach dem Ueberführen in eine Tetrazoverbindung und Kombination der letzteren mit Naphthionsäure und anderen Amidosulfosäuren Farbstoffe, welche die Baumwolle direkt färben. Ebenso verhalten sich ferner die aus o-Nitroanisol und o-Nitrophenetol, in analoger Weise wie das Benzidin aus Nitrobenzol, erhaltenen Basen *Dianisidin*[3]) und *Diphenitidin*:

$$\begin{array}{l} C_6H_3\left\{\begin{array}{l}{[3]}O.CH_3\\ {[4]}NH_2\end{array}\right.\\ |\;{[1]}\\ C_6H_3\left\{\begin{array}{l}{[4]}NH_2\\ {[3]}O.CH_3\end{array}\right.\end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_3\left\{\begin{array}{l}{[3]}O.C_2H_5\\ {[4]}NH_2\end{array}\right.\\ |\;{[1]}\\ C_6H_3\left\{\begin{array}{l}{[4]}NH_2\\ {[3]}O.C_2H_5\end{array}\right.\end{array}.$$

(Dianisidin) (Diphenitidin)

Dasselbe gilt von den aus o-Nitrochlorbenzol und o-Nitrobrombenzol gebildeten, den Diparadiamidodiphenylrest enthaltenden Basen *Dichlorbenzidin* und *Dibrombenzidin*[4]):

$$\begin{array}{l} C_6H_3\left\{\begin{array}{l}{[3]}Cl\\ {[4]}NH_2\end{array}\right.\\ |\;{[1]}\\ C_6H_3\left\{\begin{array}{l}{[4]}NH_2\\ {[3]}Cl\end{array}\right.\end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_3\left\{\begin{array}{l}{[3]}Br\\ {[4]}NH_2\end{array}\right.\\ |\;{[1]}\\ C_6H_3\left\{\begin{array}{l}{[4]}NH_2\\ {[3]}Br\end{array}\right.\end{array}.$$

(Dichlorbenzidin) (Dibrombenzidin)

Jedoch giebt es andererseits Diparaamidoverbindungen des Diphenyls, welche keine substantiven Baumwollfarbstoffe liefern. Dazu gehören nämlich diejenigen, welche aus Metaderivaten des Nitrobenzols durch Ueberführung in Hydrazoverbindungen und Umlagerung der letzteren zu Diphenylderivaten entstanden sind. In dieser Weise verhalten sich das aus m-Nitrochlorbenzol gebildete Dichlorbenzidin, die aus m-Nitrobenzoësäure erzeugte Diamidodiphensäure, die aus m-Nitrobenzolsulfosäure darstellbare Benzidindisulfosäure und die aus o-Nitrotoluol-p-sulfosäure entstehende Tolidindisulfosäure:

$$\begin{array}{l} C_6H_3\left\{\begin{array}{l}{[2]}Cl\\ {[4]}NH_2\end{array}\right.\\ |\;{[1]}\\ C_6H_3\left\{\begin{array}{l}{[4]}NH_2\\ {[2]}Cl\end{array}\right.\end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_3\left\{\begin{array}{l}{[2]}CO_2H\\ {[4]}NH_2\end{array}\right.\\ |\;{[1]}\\ C_6H_3\left\{\begin{array}{l}{[4]}NH_2\\ {[2]}CO_2H\end{array}\right.\end{array}$$

(m-Dichlorbenzidin) (m-Diamidodiphensäure)

[1]) Ber. (1884) 17, 467. — [2]) Vergl. die unten citirten Patente. — [3]) Vergl. die unten citirten Patente. — [4]) Vergl. Patentanmeldung E. Nr. 1843.

$$\begin{array}{l} C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [2]SO_3H \\ [4]NH_2 \end{array} \right. \\ \mid [1] \\ C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [4]NH_2 \\ [2]SO_3H \end{array} \right. \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} [6]SO_3H \\ [3]CH_3 \\ [4]NH_2 \end{array} \right. \\ \mid [1] \\ C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} [4]NH_2 \\ [3]CH_3 \\ [6]SO_3H \end{array} \right. \end{array}$$

(Benzidindisulfosäure) (Tolidindisulfosäure)

Wie sich aus obigen Formeln ergiebt, sind bei allen diesen Substanzen zwei Orthostellungen besetzt. In solchem Falle scheint aber eine Diphenylbase keine Baumwollfarbstoffe zu liefern. Man könnte bei den drei zuletzt aufgeführten Amidosäuren vielleicht annehmen, dass das Vorhandensein der Karboxylgruppen, resp. der Sulfogruppen die Verbindung der Farbstoffe mit der Faser hindere. Dieses trifft jedoch insofern nicht zu, als die aus der o-Nitrobenzoësäure erhaltene Diamidodiphensäure:

$$\begin{array}{l} C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [3]CO_2H \\ [4]NH_2 \end{array} \right. \\ \mid [1] \\ C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [4]NH_2 \\ [3]CO_2H \end{array} \right. \end{array},$$

welche freie Orthostellungen hat, Baumwollfarbstoffe liefert. Ebenso zeigen die Farbstoffe aus derjenigen Benzidindisulfosäure, welche durch Sulfuration von Benzidin [1]) erhalten wird, deutlich vorhandene Verwandtschaft zur Pflanzenfaser.

Letzteres gilt in höherem Maasse noch von den Farbstoffen, welche aus der Benzidinmonosulfosäure [2]) (aus Benzidin) entstehen.

Dem Benzidin analog verhalten sich auch noch einige aus demselben entstehende Sulfoderivate, nämlich das *Thiobenzidin* [3]) (resp. *Thiotolidin*) und das *Benzidinsulfon* [4]) und dessen Sulfosäuren.

Es darf hier nicht unerwähnt bleiben, dass viele Farbstoffe der Benzidinreihe, welche sich mit den Pflanzenfasern verbinden, zum Färben der thierischen Fasern weniger gut geeignet sind. Umgekehrt sind diejenigen Farbstoffe der Kongogruppe, welche Baumwolle nicht färben, öfters gute Wollfarbstoffe.

Ferner muss hervorgehoben werden, dass ein Zusammenhang zwischen Nüance und Anziehungskraft zur Faser vorhanden ist. Diejenigen Diphenylbasen, welche substantive Baumwollfarbstoffe liefern, geben mit Naphtolsulfosäure blaue, resp. violette, mit Naphthionsäure rothe Farbstoffe. Die andere Klasse von Basen, aus welcher nur Wollfarbstoffe entstehen, bildet mit Naphtolsulfosäure rothe, mit Naphthionsäure orangegelbe Farbstoffe.

---

[1]) Griess, Ber. (1881) 300; Englisches Patent 1074/1884 und 1099/1884; D. R.-P. Nr. 27 954. — [2]) D. R.-P. Nr. 38 664. — [3]) D. R.-P. Nr. 38 795. — [4]) D. R.-P. Nr. 27 954; D. R.-P. Nr. 33 088.

Die Eigenschaft, substantiv färbende Baumwollfarbstoffe zu liefern, ist nicht allein auf das Benzidin, seine Homologen und Derivate beschränkt, sondern wird auch von einigen anderen Diaminen getheilt, welche in ihrer Konstitution mit den obigen Diphenylbasen viel Verwandtes haben.

Gewissermaassen als Diphenylderivat ist noch das von G. Schultz [1]) entdeckte *Diamidofluoren*: $\begin{matrix} C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} [4]NH_2 \\ [2] \end{matrix} \right. \\ \mid [1] \\ C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} [2] \\ [4]NH_2 \end{matrix} \right. \end{matrix} \Big\} CH_2$, aufzufassen, welches trotz der zwei besetzten Orthostellungen dennoch im Stande ist, Baumwollfarbstoffe zu liefern, welche denen aus Benzidin sehr ähnlich sind.

Aber auch das einfachste Paradiamin, das *p-Phenylendiamin* [2]): $C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} [4]NH_2 \\ [1]NH_2 \end{matrix} \right.$, giebt mit Sulfosäuren von Aminen oder Phenolen Baumwollfarbstoffe.

Wendet man das *Di-p-amidodiphenylamin* [3]): $\begin{matrix} C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} [4]NN_2 \\ [1] \end{matrix} \right. \\ C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} [1] \\ [4]NH_2 \end{matrix} \right. \end{matrix} \Big\} NH$, an, so erhält man durch Diazotiren desselben nach dem D. R.-P. Nr. 40 748 eine Tetrazoverbindung, welche sich mit Naphtolsulfosäuren zu violetten Farbstoffen vereinigt. Dieselben werden zum Färben von Wolle in saurem Bade empfohlen; ob sie auch Baumwolle färben, ist nicht bekannt.

Eine andere dem p-Phenylendiamin nahestehende Base, das *Di-p-amidoazobenzol* [4]): $\begin{matrix} C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} [4]NH_2 \\ [1]N \end{matrix} \right. \\ \Vert \\ C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} [1]N \\ [4]NH_2 \end{matrix} \right. \end{matrix}$, liefert jedoch mit Naphthionsäure und Naphtolsulfosäure Tetrazofarbstoffe, welche Baumwolle in alkalischem Seifenbade blau bis blauviolett färben.

Aus einer anderen Gruppe geht hervor, dass die angewandte Base, welche zur Bereitung der Tetrazoverbindung dient, in ihrem Molekül einen gewissen Grad von Kondensation haben muss, um brauchbare Baumwollfarbstoffe liefern zu können. Dieses geht daraus hervor, dass das dem o-Tolidin isomere *Diamidodibenzyl* [5]): $C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} [4]NH_2 & NH_2[4] \\ [1]CH_2 - & CH_2[1] \end{matrix} \right\} C_6H_4$, mit Naphtolsulfosäuren rothe, mit Naphthionsäure gelbe Azofarbstoffe giebt, welche nur eine geringe Anziehungskraft zur Pflanzenfaser besitzen. Dagegen sind die Farbstoffe,

[1]) Ann. 203, 100. — [2]) D. R.-P. Nr. 42 011 und D. R.-P. Nr. 42 814. — [3]) D. R.-P. Nr. 40 748. — [4]) D. R.-P. Nr. 40 740. — [5]) D. R.-P. Nr. 39 381.

welche aus dem zwei Atome Wasserstoff weniger enthaltenden *Diamidostilben* [1]): $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[4]NH_2 NH_2[4]\\ [1]CH{=}CH[1]\end{matrix}\right\}C_6H_4$, hervorgehen, in Nüance und Verhalten zur Faser den Benzidinfarben ganz analog.

Dementsprechend verhält sich auch die aus der p-Nitrotoluol-o-sulfosäure hervorgehende *Diamidostilbendisulfosäure* [2]):

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}[4]NH_2 & NH_2[4]\\ [2]SO_3H & SO_3H[2]\\ [1]CH{=} & {=}CH[1]\end{matrix}\right\}C_6H_3,$$

indem sie ebenfalls substantiv färbende Baumwollfarbstoffe liefert.

Auch das einerseits dem Diamidodibenzyl und Diamidostilben, andererseits dem Diamidofluoren nahestehende *Diamidodiphenylmethan*: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[4]NH_2 NH_2[4]\\ [1]\quad CH_2 \quad[1]\end{matrix}\right\}C_6H_4$, verhält sich ganz analog der ersten Base. Die aus ihm hervorgehenden Azofarbstoffe färben nur Wolle und nicht Baumwolle. Dieselbe Eigenschaft besitzen auch die Azofarbstoffe aus *Diamidotriphenylmethan*. Der kondensirten Base nähert sich mehr das als Abkömmling des Diamidodiphenylmethans aufzufassende *Diamidobenzophenon* [3]): $\begin{matrix}C_6H_4\left\{\begin{matrix}[4]NH_2\\ [1]\end{matrix}\right.\\ C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\\ [4]NH_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\Big\}CO.$

Substantive Baumwollfarbstoffe entstehen endlich auch aus demjenigen *Naphtylendiamin* [4]), welches durch Reduktion des bei 217° schmelzenden sogenannten A-Dinitronaphtalins (vergl. Bd. I, S. 266) gebildet wird. Diese Base besitzt die Konstitution:

$$\begin{matrix}CH{=}CH{-}{-}{-}C{-}C(NH_2){=}CH\\ | \qquad\qquad \| \qquad\qquad | \\ CH{=}C(NH_2){-}C{-}CH{=}{=}{=}CH\end{matrix},$$

kann somit ebenfalls als ein Paradiamin betrachtet werden.

Aus dem Obigen ergiebt sich, dass denjenigen Basen, welche substantive Baumwollfarbstoffe liefern, eine bestimmte Konstitution zukommt. Sie sind sämmtlich Paradiamine. Von Bedeutung scheint ferner, dass im Molekül des betreffenden Kohlenwasserstoffs eine Kondensation eingetreten ist, und dass bei Diphenylderivaten in Bezug auf die Verknüpfungsstelle freie Orthostellungen vorhanden sein müssen.

---

[1]) F. Bender u. G. Schultz, Ber. (1886) 19, 3234; D. R.-P. Nr. 39 756. — [2]) F. Bender und G. Schultz, Ber. (1886) 19, 3234; D. R.-P. Nr. 38 735; D. R.-P. Nr. 40 575. — [3]) H. Wichelhaus, D. R.-P. Nr. 39 958 vom 6. Juli 1886; erloschen. — [4]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. Nr. 39 955.

Die Bildung der Tetrazofarbstoffe geschieht in der sonst für die Azofarbstoffe üblichen Weise. Das Diamin wird zunächst mit salpetriger Säure diazotirt. Bei dem Benzidin und dessen Derivaten verläuft diese Reaktion ganz glatt. Bemerkenswerth ist, dass bei diesen Basen gleichzeitig beide Amidogruppen in die Diazogruppe übergeführt werden. Eine Lösung von salzsaurem Benzidin, welche nur mit der Hälfte der theoretischen Menge Natriumnitrit behandelt wird, enthält demgemäss gleiche Moleküle von Tetrazodiphenylchlorid:

$$\begin{array}{l} C_6H_4.N{=}N.Cl \\ | \\ C_6H_4.N{=}NCl \end{array}$$

, und salzsaurem Benzidin und nicht etwa die Verbindung

$$\begin{array}{l} C_6H_4.N{=}N.Cl \\ | \\ C_6H_4.NH_2.Cl \end{array}$$

.

Die Kombination der Tetrazoverbindung mit den in Anwendung kommenden Aminen, Phenolen, resp. deren Sulfosäuren oder Karbonsäuren geschieht im Allgemeinen ebenfalls in der sonst bei der Herstellung von Azofarbstoffen üblichen Weise. Nur insofern besteht ein Unterschied, als die Tetrazoverbindung im Stande ist, sich mit zwei Molekülen der anderen Komponenten zu vereinigen.

Die Einwirkung der Tetrazoverbindung erfolgt in allen Fällen successive, indem nämlich zunächst sich das eine Molekül der betreffenden Komponenten mit der Tetrazoverbindung zu einem Zwischenprodukt verbindet, welches noch eine freie Diazogruppe enthält. Diese Zwischenprodukte sind in den meisten Fällen isolirbare, wohl charakterisirte, öfters krystallinische Verbindungen. Wird das Zwischenprodukt mit Wasser gekocht, so geht seine Diazogruppe in die Hydroxylgruppe über. Dabei entstehen in den meisten Fällen Farbstoffe, welche jedoch von keiner technischen Bedeutung sind. Kombinirt man das Zwischenprodukt jedoch mit einem zweiten Molekül eines Phenols oder Amins, so erhält man den eigentlichen Farbstoff. Sind die beiden Moleküle des Phenols oder Amins, welche mit der Tetrazoverbindung kombinirt werden, verschieden, so erhält man Substanzen, welche man als gemischte Tetrazofarbstoffe bezeichnet. Dieses eigenthümliche Verhalten der Tetrazoverbindungen wurde zuerst im Jahre 1883 von G. Schultz[1]) bei der Einwirkung der Tetrazoverbindung des Diphenyls und dessen Derivaten auf die β-Naphtoldisulfosäure R beobachtet.

Die oben genannten Diamine und deren Derivate gehen sämmtlich bei der Einwirkung von salpetriger Säure in Tetrazoverbindungen über und können sodann mit zwei gleichen oder verschiedenen Molekülen von Aminen oder Phenolen kombinirt werden. Am

[1]) Ber. (1884) 17, 461.

schwierigsten erfolgt die Umwandlung des Naphtylendiamins und des p-Phenylendiamins in die entsprechenden Tetrazoverbindungen und kann nur in stark saurer Lösung geschehen. Da aus dem p-Phenylendiamin unter gewöhnlichen Umständen nur eine Diazoverbindung: $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\N{=}N.Cl\end{cases}$, entsteht, jedoch die in sehr stark saurer Lösung erhaltene Tetrazoverbindung [1]) so leicht zersetzlich ist, dass eine Darstellung der Farbstoffe aus derselben ausgeschlossen ist, so werden die letzteren auf einem Umwege erhalten. Zu diesem Behufe geht man entweder von dem p-Nitranilin [2]) oder dem p-Amidoacetanilid [3]) aus, diazotirt diese Monamine und kombinirt dieselben mit 1 Mol. Phenol resp. Amin. Wird nun der aus dem Nitranilin erhaltene Azokörper mit Schwefelammonium reducirt oder aus dem Azokörper aus Amidoacetanilid die Acetylgruppe entfernt, so entstehen Monamine von Azokörpern, welche sich wieder diazotiren und mit einem zweiten Molekül Amin oder Phenol vereinigen lassen.

Die Nüancen der Tetrazofarbstoffe und ihr Verhalten zur Faser, zu Licht, Luft und Säuren wird sowohl durch die Natur der zur Anwendung kommenden Basen, als durch die anderen Komponenten bestimmt.

Phenol, Salicylsäure, Sulfanilsäure geben gelbe, Naphtylaminsulfosäure rothe, Naphtol- und Naphtolsulfosäure blaue bis violette Farbstoffe.

Eine Ausnahme machen die Farbstoffe aus der β-Naphtylamin-α-sulfosäure. Dieselben sind gelb gefärbt, und zwar aus dem Grunde, weil sie zu den Diazoamidoverbindungen gehören. Wegen ihrer Lichtunechtheit besitzen sie keinen technischen Werth.

Die Anziehungskraft zur Faser wird von der Art der Komponenten sehr beeinflusst. Sie hängt naturgemäss auch wesentlich von der Anzahl der Sulfogruppen in dem Molekül des Farbstoffs ab. Demgemäss sind die Farbstoffe aus Naphtolmonosulfosäuren stärker als die entsprechenden aus Naphtoldisulfosäuren, Farbstoffe aus α-Derivaten des Naphtalins sind stets stärker als die aus den entsprechenden β-Verbindungen.

Auch das Verhalten gegen Luft und Licht wird wesentlich durch die Zusammensetzung der Farbstoffe bedingt. Dasselbe gilt ferner von der Beständigkeit gegen Säuren, wobei bemerkt wird, dass die Farbstoffe aus den Sulfosäuren des α-Naphtylamins leichter als die entsprechenden Derivate des β-Naphtylamins durch Säuren verändert werden.

---

[1]) Nietzki, Ber. (1884) 17, 1352. — [2]) Meldola, Ber. (1884) 17, Ref. 525, 526; (1885) 18, Ref. 627. — [3]) R. Nietzki, Ber. (1884) 17, 243, 1350; vergl. Griess, Ber. (1884) 17, 607.

A. Farbstoffe aus p-Phenylendiamin.

Patente: D. R.-P. 42011.
D. R.-P. 42814. Zusatz zu D. R.-P. 42011.

Der Inhalt der beiden Patente, welche als Anmeldungen die Aktenzeichen B. 7434 und B. 7613 führten, ist bereits S. 118 und S. 120 mitgetheilt worden. Die Herstellung der Farbstoffe geschieht am besten unter Anwendung des p-Amidoacetanilids (vergl. S. 311). Von den daselbst angeführten Verbindungen kommt bisher nur eine unter dem Namen Violettschwarz in den Handel.

Violettschwarz [B]:

$$C_{26}H_{18}N_4O_5SNa = C_6H_4 \begin{cases} [1]N{=}N.C_{10}H_5 \begin{cases} [\alpha]OH \\ [\alpha]SO_3Na. \end{cases} \\ [4]N{=}N[\alpha]C_{10}H_6[\alpha]NH_2 \end{cases}$$

Darstellung. Die Darstellung des von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in den Handel gebrachten Farbstoffs findet sich in der Patentschrift Nr. 42814. Nach derselben wird zunächst aus p-Diazoacetanilid und α-Naphtol-α-sulfosäure Amidoacetanilid-azo-α-naphtol-α-sulfosäure: $C_6H_4 \begin{cases} N{=}N.C_{10}H_5.(OH)SO_3Na \\ NH.C_2H_3O \end{cases}$, bereitet und letztere durch Kochen mit Natronlauge in Phenylendiamin-azo-α-naphtol-α-sulfosäure: $C_6H_4 \begin{cases} N{=}N.C_{10}H_5(OH)SO_3Na \\ NH_2 \end{cases}$, verwandelt. Durch Diazotiren dieses Körpers und Kombination der erhaltenen Diazoverbindung mit α-Naphtylamin entsteht der obige Farbstoff. Die im Folgenden gegebene ausführliche Darstellungsmethode gilt zugleich als Beispiel für alle anderen aus Amidoacetanilid darstellbaren Azofarbstoffderivate des p-Phenylendiamins. a) Darstellung der Amidoacetanilid-azo-α-naphtol-α-sulfosäure. 15 kg Amidoacetanilid (s. Bd. I, 311) werden in einer Mischung von 45 kg Salzsäure von 32 Proc. HCl, 200 Liter Wasser und 205 kg Eis gelöst oder fein vertheilt und dann mit 7 kg Natriumnitrit (gelöst in der dreifachen Menge Wasser) diazotirt. Nachdem die Diazoverbindung völlig in Lösung gegangen ist, setzt man dieselbe zu einer Lösung von 25 kg α-Naphtol-α-monosulfosäure, 30 kg kalcinirter Soda und 2000 kg Wasser. Nach 24 Stunden fällt man mit Salz, erhitzt auf 70°, um den ausgeschiedenen Farbstoff in eine dichtere Form zu bringen, lässt dann erkalten, filtrirt und presst. b) Darstellung der Phenylendiamin-azo-α-naphtol-α-sulfosäure. Von dem Pressrückstand wird eine Menge, welche 40 kg trockenen Farbstoffs entspricht, mit 60 kg Natronlauge von 40° B. und 500 kg Wasser unter zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, bis eine Probe in bekannter Weise diazotirt, beim Uebersättigen mit verdünnter Sodalösung eine rein blaue Färbung annimmt. Die Lösung des so entstandenen Amidoazofarbstoffes wird nach dem Erkalten auf 4000 kg mit Wasser verdünnt, und nach Zusatz von 1000 kg Eis mit 120 kg Salzsäure von 32 Proc. HCl ausgefällt. c) Darstellung des Violettschwarz. Zur Umwandlung des in fein vertheiltem Zustande ausgeschiedenen Amidoazofarbstoffs werden sodann 7 kg

Natriumnitrit, in der dreifachen Menge Wasser gelöst, hinzugesetzt. Man rührt dann während 24 Stunden bei 0°, oder so lange, bis eine Probe nach dem Uebersättigen mit Soda die vorerwähnte blaue Färbung zeigt. Die Diazoverbindung wird darauf in eine 25 bis 30° warme Lösung von 15 kg α-Naphtylamin, 15 kg Salzsäure von 32 Proc. HCl und 1000 kg Wasser eingetragen. Zur Vervollständigung der Farbstoffbildung wird 24 Stunden lang gerührt, dann zum Kochen erhitzt, filtrirt und der Farbstoff wiederholt heiss ausgewaschen. Schliesslich wird derselbe unter Zusatz von Soda kochend gelöst und die filtrirte Lösung, wie üblich, ausgesalzen.

Das Violettschwarz bildet ein bronceglänzendes, in Wasser mit braunrother Farbe lösliches Pulver. Salzsäure fällt einen violetten Niederschlag; auf Zusatz von Natronlauge oder Essigsäure zu der wässerigen Lösung entsteht eine rothviolette Färbung der letzteren. In koncentrirter Schwefelsäure löst der Farbstoff sich mit blauer Farbe; beim Verdünnen mit Wasser fällt ein violetter Niederschlag.

Anwendung. Der Farbstoff eignet sich zum Färben von Baumwolle, Wolle und Seide. Auf Baumwolle giebt er, in alkalischem Seifenbade gefärbt, ein dunkles Violettschwarz. Wolle wird in neutralem Bade, Seide im alkalischen, resp. im gebrochenen Seifenbade, oder mit essigsaurem Ammoniak gefärbt. Der Farbstoff wird besonders als Untergrund und Beize für Anilinfarben empfohlen, zumal er wie auch die anderen substantiven Baumwollfarbstoffe die Eigenschaft besitzt, sich nach dem Fixiren auf der Faser mit basischen Anilinfarben zu vereinigen.

B. Farbstoffe aus Diamidodiphenylamin.

D. R.-P. 40748.

Nach dem von Dahl und Co. in Barmen genommenen, bereits S. 115 erwähnten Patent liefert das Diamidodiphenylamin eine Tetrazoverbindung, welche sich mit Naphtolsulfosäuren zu brauchbaren Farbstoffen kombiniren lässt. Dieselben scheinen für die Baumwollfärberei von keiner Bedeutung zu sein. Im Handel sind derartige Farbstoffe bisher noch nicht erschienen.

Das Patent Nr. 40748, dessen Titel und Anspruch bereits S. 115 mitgetheilt sind, lautet, wie folgt: Paradiamidodiphenylamin

$$(NH_2[p].C_6H_4.NH.C_6H_4[p].NH_2)$$

lässt sich in saurer Lösung durch salpetrige Säure mit Leichtigkeit in die entsprechende Tetrazoverbindung überführen (siehe Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, Bd. 2, S. 2035), welche sich mit Naphtylamin- bezw. Naphtolsulfosäuren oder auch mit Gemengen beider zu Tetrazofarbstoffen verbindet. Von diesen Tetrazofarbstoffen sind nur diejenigen von

Interesse, welche durch Einwirkung von Tetrazodiphenylamin auf Naphtolsulfosäuren entstehen, während die mit Naphtylaminsulfosäuren zu erhaltenden keinen technischen Werth besitzen.

Darstellung der Farbstoffe. 20 kg Diamidodiphenylamin werden mit 36,5 kg gewöhnlicher Salzsäure gelöst und in stark verdünnter, kalt gehaltener wässeriger Lösung mit 14 kg Natriumnitrit diazotirt. Die entstandene Tetrazoverbindung lässt man nach mehrstündigem Stehen zu einer etwa 5° warmen, mit Soda oder Ammoniak stets alkalisch gehaltenen Lösung von 49 kg β-naphtolmonosulfosaurem Natron aus Schäffer'scher Säure oder der Δ-Monosulfosäure des β-Naphtols einfliessen, worauf die Farbstoffbildung sofort eintritt und nach etwa 24stündigem Stehen beendigt ist. Die beiden so zu erhaltenden Farbstoffe färben Wolle in saurem Bade violett. Der Farbstoff aus der Δ-Monosulfosäure des β-Naphtols löst sich in Wasser ziemlich leicht, der aus Schäffer'scher β-Naphtolmonosulfosäure sehr schwer. Wendet man anstatt der β-Naphtolmonosulfosäure die aus Diazonaphthionsäure oder der Diazoverbindung der Laurent'schen Sulfonaphtalidamsäure entstehenden α-Naphtolmonosulfosäuren an, so erhält man Farbstoffe, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind und Wolle im sauren Bade rothstichig blau färben. Ersetzt man im obigen Ansatz die Naphtolmonosulfosäure durch 70 kg β-naphtoldisulfosaures Natron, so erhält man in Wasser leicht lösliche Farbstoffe, von welchen der mit G-Salz violett, der mit R-Salz aber tiefblau färbt. Da die Bindung der zweiten Azogruppe des Tetrazodiphenylamins ziemlich langsam vor sich geht, so kann man, ähnlich wie beim Tetrazodiphenyl, auch gemischte Tetrazofarbstoffe erhalten, indem man z. B. bei obigem Ansatz zuerst 24,5 kg α- oder β-naphtolmonosulfosaures Natron zugiebt und nach einigen Stunden 35 kg β-naphtoldisulfosaures Natron, oder auch umgekehrt. In diesem Falle erhält man mehr oder weniger blaustichig violett färbende Tetrazofarbstoffe.

Sämmtliche Farbstoffe dieser Gruppe sind vollständig wasch- und lichtecht und gehen beim Färben im sauren Bade langsam an die Faser.

C. Farbstoffe aus Diamidoazobenzol.

D. R.-P. 40740,
P. A. P. 3385,
P. A. P. 3433.

D. R.-P. Nr. 40740 vom 2. December 1886 ab. — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. — Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, die Baumwolle direkt im Seifenbade rothviolett bis blau zu färben.

Wir haben gefunden, dass das von Nietzki (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 345) beschriebene Diamidoazobenzol sich mit der berechneten Menge (2 Mol.) Natriumnitrit in eine Tetrazoverbindung überführen lässt, welche sich mit 2 Mol. α-Naphtylaminsulfosäure, α-Naphtolsulfosäure oder β-Naphtoldisulfosäure R zu Azofarbstoffen kombiniren lässt, welche dadurch werthvoll sind, dass sie die Eigenschaft besitzen, ungebeizte Baumwolle direkt im Seifenbade zu färben.

I. Farbstoff aus p-Diamidoazobenzol + α-Naphtylaminsulfosäure. 2,12 kg p-Diamidoazobenzol werden in 5 kg Salzsäure von 20° B. und 100 Liter Wasser gelöst und durch Zusatz einer Lösung von 1,38 kg Nitrit in 20 Liter Wasser in die Tetrazoverbindung übergeführt. Letztere lässt man sodann in eine Auflösung von 6,5 kg α-naphtylaminsulfosaurem Natron und 1,5 kg Soda in 200 Liter Wasser unter stetem Umrühren einfliessen. Nach ca. zwölfstündigem Stehen wird das Reaktionsprodukt durch Aufkochen in Lösung übergeführt, der Farbstoff ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Er färbt Baumwolle in alkalischem Seifenbade rothviolett.

II. Farbstoff aus p-Diamidoazobenzol + α-Naphtolmonosulfosäure. Ersetzt man im vorgehenden Beispiel das α-naphtylaminsulfosaure Natron durch 5 kg α-naphtolmonosulfosaures Natron, so entsteht ein ziemlich schwer löslicher Farbstoff, der von ungebeizter Baumwolle mit violetter Farbe aufgenommen wird.

III. Ein blauer Farbstoff wird erhalten, wenn man 2,12 kg p-Diamidoazobenzol in der beschriebenen Weise in die Tetrazoverbindung überführt und diese mit 7 kg β-naphtoldisulfosaurem Natron (R-Salz) in alkalischer Lösung kombinirt.

Der Patentanspruch ist bereits S. 114 aufgeführt.

Von den nach dem Patent 40740 herstellbaren Farbstoffen ist bisher noch keiner in den Handel gekommen.

In nahem Zusammenhange mit dem Patent 40740 stehen die beiden Patentanmeldungen P. 3385 [1]) und P. 3433 [2]) von Poirrier und Rosenstiehl. Nach denselben werden m-Nitranilin, resp. das bei 107° schmelzende Nitrotoluidin (P. 3385) oder das bei 78° schmelzende Nitrotoluidin, resp. das bei 123° schmelzende Nitroxylidin (P. 3433) durch Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge zunächst in Polyazoderivate (Diamidoazoxyverbindungen?) umgewandelt. Letztere werden sodann mit salpetriger Säure diazotirt und mit Aminen, Phenolen oder deren Sulfosäuren oder Karbonsäuren kombinirt. Auf diesem Wege entstehen Farbstoffe, welche sowohl Baumwolle direkt in alkalischem Bade färben als auch zum Färben von Wolle und Seide geeignet sind.

D. Farbstoffe aus Diamidodibenzyl.

D. R.-P. 39381.

Wie bereits S. 110 und 111 erwähnt wurde, ist auch das Diamidodibenzyl zur Herstellung von Azofarbstoffen vorgeschlagen worden. Letztere haben jedoch keinen technischen Werth. Der Farbstoff aus Tetrazodibenzyl und Naphthionsäure wird von Baumwolle nur wenig mit orangegelber Farbe aufgenommen.

---

[1]) Monit. 1888, 53. — [2]) Monit. 1888, 55.

Der Inhalt des bereits erloschenen Patentes, soweit er sich auf die Farbstoffe bezieht, ist bereits S. 111 angegeben worden.

E. Farbstoffe aus Diamidodiphenylketon, dessen Hydrol und dessen Sulfosäuren.

D. R.-P. 39958.

Der Inhalt des jetzt erloschenen Patentes ist bereits S. 112 mitgetheilt worden. Die daselbst beschriebenen Farbstoffe besitzen keinen technischen Werth, zumal auch aus dem Grunde, weil die das Ausgangsmaterial bildende Base schwer zugänglich ist.

F. Farbstoffe aus Diamidostilben, Diamidofluoren und Diamidostilbendisulfosäure.

Patente: D. R.-P. 38735,
D. R.-P. 39756,
D. R.-P. 40575 (1. Zusatz zu Nr. 38735),
D. R.-P. 42466 (2. Zusatz zu Nr. 38735),
D. R.-P. 43142 (1. Zusatz zu Nr. 39756),
D. R.-P. 43197 (2. Zusatz zu Nr. 39756),
D. R.-P. 43204 (3. Zusatz zu Nr. 41761).

D. R.-P. Nr. 39756 vom 22. Mai 1886 ab. — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. — Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus den Paradiaminen des Stilbens und Fluorens.

Die Azofarbstoffe, welche man durch Kombination von Paratetrazoverbindungen mit Naphtylaminsulfosäuren, Naphtolsulfosäuren oder Phenolkarbonsäuren erhalten kann, besitzen bekanntlich die Eigenschaft, ungebeizte Pflanzenfasern zu färben.

Zur Darstellung derartiger Farbstoffe sind bisher die Paradiamine des Diphenyls, Ditolyls und Dixylyls und einige Derivate dieser Basen benutzt worden.

Wir haben gefunden, dass sich zu diesem Zweck auch das Diamidostilben und das Diamidofluoren eignen.

I. Darstellung des Diamidostilbens und Diamidofluorens.
a) Diamidostilben. Als Ausgangsmaterial zur Bereitung des Diamidostilbens dient das p-Nitrobenzylchlorid.

Den Beobachtungen von Strakosch (Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 6, 328) zufolge vereinigen sich beim Eintragen von Aetzkali

in eine alkoholische Lösung von p-Nitrobenzylchlorid zwei Moleküle dieses Köpers zu p-Dinitrostilben unter gleichzeitiger Abscheidung von Chlorkalium.

Durch Reduktion dieses Nitrokörpers, z. B. mit Zinn und Salzsäure, entsteht das Diamidostilben, welches in Nadeln oder Blättchen krystallisirt, die bei 226 bis 227° schmelzen. Das Chlorhydrat und das Sulfat der Base sind in Wasser ziemlich schwer löslich.

b) Diamidofluoren. Das Diamidofluoren wird nach der Vorschrift von G. Schultz (Liebig's Annalen **203**, 100) bereitet. Durch fraktionirte Destillation und Krystallisation der von ca. 290 bis 330° siedenden Antheile des Steinkohlentheers wird das Fluoren: $C_{13}H_{10}$, von den anderen in dieser Fraktion enthaltenen Kohlenwasserstoffen getrennt. Wird dasselbe mit starker Salpetersäure behandelt, so geht es in Dinitrofluoren über, welches durch Reduktion das bei 157° schmelzende Diamidofluoren liefert.

II. Darstellung von Farbstoffen aus Diamidostilben und Diamidofluoren. Die Darstellung der Farbstoffe aus den beiden Diamidoverbindungen findet in der Weise statt, dass man zunächst die betreffende Base vermittelst salpetriger Säure in die entsprechende Tetrazoverbindung überführt und die letztere sodann mit einem Amin, einem Phenol oder einer Sulfosäure oder Karbonsäure eines Amins oder Phenols kombinirt. Die Reaktion verläuft dabei stets in der Weise, dass die Tetrazoverbindung zunächst mit einem Molekül des betreffenden Amins oder Phenols sich zu einem Zwischenprodukt vereinigt, welches dann auf ein zweites Molekül einwirkt. Diese Eigenschaft kann daher benutzt werden, um zwei verschiedene Moleküle Amin oder Phenol mit einem Molekül Tetrazoverbindung zu sogenannten gemischten Azofarbstoffen zu kombiniren.

Beispiele: Als Beispiele für das soeben beschriebene Verfahren führen wir folgende Kombinationen der Tetrazoverbindungen des Stilbens und Fluorens mit Aminen und Phenolen an:

1. Farbstoff aus Diamidostilben und α-Naphtolmonosulfosäure. 28,3 kg salzsaures Diamidostilben werden in 5000 Liter Wasser gelöst, mit 24 kg Salzsäure von 20° B. versetzt und durch Einfliessenlassen einer Lösung von 13,8 kg Natriumnitrit in 200 Liter Wasser in die Tetrazoverbindung:

$$\begin{matrix} C_6H_4\begin{cases} N{=}N.Cl \\ CH \end{cases} \\ \| \\ C_6H_4\begin{cases} CH \\ N{=}N.Cl \end{cases} \end{matrix}$$

, umgewandelt. Letztere lässt man sodann in eine alkalische Lösung von 49,2 kg α-naphtolmonosulfosaurem Natron in 5000 Liter Wasser unter gutem Umrühren einfliessen.

Nach eintägigem Stehen wird das Gemisch zum Kochen gebracht, der Farbstoff ausgesalzen, abgepresst und getrocknet. Er färbt Baumwolle im Seifenbade direkt blauviolett.

2. Farbstoff aus Diamidofluoren und α-Naphtolsulfosäure. Ein ganz ähnlicher Farbstoff wird erhalten, wenn man die in Beispiel 1 angegebene Menge salzsaures Diamidostilben durch 26,9 kg salzsaures Diamidofluoren ersetzt. Bei der Darstellung des Tetrazofluorenchlorids verfährt man wie folgt:

19,6 kg Diamidofluoren werden unter Zusatz von 50 kg Salzsäure von 20° B. in 2000 Liter Wasser gelöst und durch Einfliessenlassen einer Lösung

von 13,8 kg Natriumnitrit in 200 Liter Wasser in die Tetrazoverbindung:

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}C_6H_3.N{=}N.Cl\\ |\\ C_6H_3.N{=}N.Cl\end{matrix}\right.$$

, übergeführt.

3. Farbstoffe aus Diamidostilben oder Diamidofluoren und β-Naphtoldisulfosäure R. Lässt man die Tetrazoverbindungen des Stilbens oder Fluorens, deren Darstellung in den Beispielen 1 und 2 beschrieben wurde, auf eine alkalische Lösung von 69,6 kg β-naphtoldisulfosaurem Natron (R-Salz) einwirken, so entstehen blaue Farbstoffe, welche von Baumwolle in alkalischem Bade aufgenommen werden.

4. Farbstoffe aus Diamidostilben oder Diamidofluoren und β-Oxynaphtoësulfosäuren. Ebenfalls blaue Farbstoffe werden erhalten, wenn man in dem Beispiel 3 die β-Naphtoldisulfosäure R durch die Mono- oder Disulfosäure der β-Oxynaphtoësäure ersetzt. Diese Sulfosäuren entstehen bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf β-Oxynaphtoësäure.

Bei der Darstellung der Farbstoffe werden ebenso wie in den oben angeführten Beispielen stets 2 Mol. der Sulfosäuren der Oxynaphtoësäure auf 1 Mol. der Tetrazoverbindung zur Anwendung gebracht.

5. Farbstoffe aus Diamidostilben oder Diamidofluoren und Salicylsäure. Gelbe Farbstoffe, welche die Baumwolle direkt im Seifenbade färben, werden gewonnen, wenn man 1 Mol. Tetrazostilben oder 1 Mol. Tetrazofluoren auf eine alkalische Lösung von 2 Mol. Salicylsäure reagiren lässt. Bei der Darstellung der Tetrazoverbindungen verfährt man, wie es in Beispiel 1 und 2 angegeben wurde. Bei der Anwendung von 28,3 kg salzsaurem Diamidostilben oder 26,9 kg salzsaurem Diamidofluoren sind 27,6 kg Salicylsäure nothwendig.

6. Farbstoffe aus Diamidofluoren und α-Naphtylaminsulfosäure. Zur Darstellung der Tetrazoverbindung bedient man sich der in Beispiel 2 angegebenen Methode.

Die so erhaltene Lösung der Tetrazoverbindung lässt man sodann in eine alkalische Lösung von 63,4 kg krystallisirtem α-naphtylaminsulfosaurem Natron in 1000 Liter Wasser langsam einlaufen. Nach etwa zwölfstündigem Stehen werden weitere 2000 Liter Wasser hinzugefügt, es wird aufgekocht, der Farbstoff ausgesalzen, abfiltrirt und getrocknet. Der Farbstoff färbt Baumwolle in kochendem Seifenbade direkt roth.

7. Gemischte Farbstoffe aus 1 Mol. Diamidostilben, 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure R und 1 Mol. α-Naphtolmonosulfosäure. Lässt man die, wie oben angegeben, aus 28,3 kg salzsaurem Diamidostilben erhaltene Tetrazoverbindung (1 Mol.) zunächst auf die Lösung von 34,8 kg β-naphtoldisulfosaurem Natrium einwirken, so scheidet sich ein roth gefärbter Niederschlag ab, welcher durch Kombination gleicher Moleküle des Tetrazostilbens und β-Naphtoldisulfosäure entsteht. Dieser Körper besitzt eine freie Diazogruppe, in Folge deren er befähigt ist, auf ein zweites Molekül eines Phenols oder Amins einzuwirken. Trägt man ihn in eine alkalische Lösung von 24,6 kg α-naphtolmonosulfosaurem Natron ein, so bildet sich allmählich bei längerem Stehen, schneller beim Schütteln oder sofort beim Erwärmen ein Farbstoff, welcher Baumwolle in kochendem Seifenbade blauviolett färbt. In Bezug auf Nüance und Löslichkeit steht er zwischen

dem aus Diamidostilben und β-Naphtoldisulfosäure R und dem aus Diamidostilben und α-Naphtolmonosulfosäure erhaltenen Farbstoff.

Die angegebene Menge salzsaures Diamidostilben in diesem Beispiele kann auch durch die äquivalente Menge salzsaures Diamidofluoren, d. i. durch 26,9 kg des letzteren Salzes, ersetzt werden.

8. Gemischte Farbstoffe aus 1 Mol. Diamidostilben (resp. 1 Mol. Diamidofluoren), β-Naphtoldisulfosäure R und Phenol, Kresol, Resorcin, α-Naphtol, β-Naphtol, β-Naphtolmonosulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure G oder β-Naphtoltrisulfosäure. Wie aus der Einleitung und dem Beispiel 7 hervorgeht, liefert das Tetrazostilben (resp. Tetrazofluoren) mit der β-Naphtoldisulfosäure R ein Zwischenprodukt, welches die Fähigkeit besitzt, sich mit einem Molekül eines Phenols (in Beispiel 7 α-Naphtolmonosulfosäure) zu einem Azofarbstoff zu kombiniren. Man kann daher die in Beispiel 7 angeführte Menge von 24,6 kg α-naphtolsulfosaurem Natron durch die äquivalente Menge anderer Phenole ersetzen, ohne dass in den anderen Theilen des Verfahrens eine Aenderung eintritt. Man bedient sich zu diesem Zwecke 9,4 kg Phenol, 10,8 kg Kresol, 11 kg Resorcin, 14,4 kg α-Naphtol, 14,4 kg β-Naphtol, 24,6 kg β-naphtolmonosulfosauren Natrons, 34,8 kg β-naphtoldisulfosauren Natrons G oder 45 kg β-naphtoltrisulfosauren Natrons.

In allen Fällen werden blauviolette Farbstoffe erhalten.

9. Farbstoffe aus 1 Mol. Diamidostilben (resp. 1 Mol. Diamidofluoren), β-Naphtoldisulfosäure R, und 1 Mol. Anilin, Toluidin, Xylidin, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, Dimethylanilin, Diäthylanilin, Sulfanilsäure oder Naphtylaminsulfosäure. Ebenfalls blauviolette Farbstoffe entstehen, wenn das in Beispiel 7 und 8 erwähnte Zwischenprodukt aus Tetrazostilben resp. Tetrazofluoren mit 1 Mol. einer der oben genannten Basen oder deren Sulfosäuren kombinirt wird. Je nach der Natur des zweiten Komponenten wendet man als die Kombination bewirkendes Reagens Salzsäure, Alkali oder essigsaures Natron an. Die Verhältnisszahlen für den in Beispiel 7 benutzten Ansatz sind für die zweite Kombination:

9,3 kg	Anilin,
10,7 „	Toluidin,
12,1 „	Xylidin,
14,3 „	α-Naphtylamin,
14,3 „	β-Naphtylamin,
12,1 „	Dimethylanilin,
14,9 „	Diäthylanilin,
17,3 „	Sulfanilsäure,
18,7 „	Toluidinsulfosäure,
20,1 „	Xylidinsulfosäure,
22,3 „	Naphtylaminsulfosäure.

Die Darstellung der in den Beispielen 7, 8 und 9 erwähnten Farbstoffe kann natürlich auch in umgekehrter Reihenfolge vorgenommen werden. Ferner kann die β-Naphtoldisulfosäure R durch jeden der in zweiter Linie angeführten Komponenten ersetzt werden.

Den Patentanspruch s. S. 111.

D. R.-P. Nr. 38735 vom 29. Januar 1886 ab. — A. Leonhardt und Co. in Mühlheim (Hessen). — Verfahren zur Ueberführung der Paranitrotoluolsulfosäure in eine kondensirte Amidosulfosäure und zur Darstellung von Azofarbstoffen aus derselben.

Paranitrotoluolsulfosaures Natron, in wässeriger Lösung mit Natronlauge digerirt, verwandelt sich unter intensiver Rothfärbung der Flüssigkeit in ein in Wasser lösliches Kondensationsprodukt, welches als gelber Wollfarbstoff Verwendung finden kann. Dieses Kondensationsprodukt giebt, in saurer oder alkalischer Lösung reducirt, eine in Wasser äusserst schwer lösliche Amidosulfosäure. Wir verfahren beispielsweise folgendermaassen:

50 kg paranitrotoluolsulfosaures Natron werden in ca. 700 Liter Wasser gelöst und mit Zusatz von ca. 30 kg 40° B. starker Natronlauge digerirt.

Hierbei geht die Farbe der Flüssigkeit von Safraninroth in ein intensives Gelbroth über.

Es ist alsdann das oben erwähnte Kondensationsprodukt entstanden, welches sich durch Zusatz von Salz in fester Form gewinnen lässt.

Man versetzt nun entweder die kochende Flüssigkeit mit Zinkstaub bis zur Entfärbung, filtrirt heiss und fällt die neue Säure mit Salzsäure aus, oder man säuert stark an und reducirt mit Zinn und Zinnchlorür, bis eine Probe der Flüssigkeit, alkalisch gemacht, nur noch schwache Färbung zeigt.

Die abgeschiedene Säure wird in beiden Fällen durch Lösen in Soda und Fällen mit Säure gereinigt und bildet dann ein gelbliches, in Wasser total unlösliches Pulver.

Das Baryumsalz lässt sich in glänzenden, perlmutterartigen Blättchen durch Fällung einer koncentrirten wässerigen Lösung desselben mit Kochsalz erhalten.

Die neue Amidosulfosäure ist in technischer Beziehung dadurch ausgezeichnet, dass ihr in Wasser schwer lösliches Diazoderivat in Kombination mit aromatischen Aminen und Phenolen, bezw. deren Sulfosäuren und Karbonsäuren, gelbe, rothe, braune bis blaue, fast durchweg die vegetabilische Faser ohne Beizmittel echt anfärbende Farbstoffe liefert.

Man erhält so: 1. Rothe bis braunrothe Farbstoffe mit Resorcin, Resorcylsäure, Orcin, Methylanilin, Dimethylanilin, Diphenylamin, Phenylendiamin, Betanaphtylamin und dessen Sulfosäuren, Alphanaphtylaminsulfosäure.

Beispiele für die Darstellung sind: a) 20 kg des Natronsalzes unserer neuen Amidosulfosäure werden in Soda gelöst und mit 7 kg Nitrit und 25 kg Salzsäure diazotirt. Die so erhaltene Flüssigkeit giebt man zu einer Lösung von 15 kg Betanaphtylamin in 12 kg Salzsäure und 500 Liter Wasser.

Die freie Farbsäure scheidet sich aus: sie wird abfiltrirt, ausgewaschen und in ihr Natronsalz übergeführt.

b) Oder man diazotirt 20 kg des Natronsalzes der Amidosulfosäure in der obigen Weise und giesst die Lösung des Diazokörpers zu einer Lösung von 28 kg des Natronsalzes der aus Betanaphtolbetasulfosäure dargestellten Betanaphtylaminsulfosäure, der man die zur Neutralisation der freien Mineralsäure nöthige Menge Natriumacetat zugefügt hat.

Die freie Farbsäure lässt sich aussalzen, man wäscht sie aus und verwandelt sie in ihr Natronsalz.

c) Oder man diazotirt 20 kg der Säure in der oben erläuterten Weise und giesst die erhaltene Lösung zu einer Lösung von 19 kg Diphenylamin in 30 Liter Sprit.

Nach längerem Stehen hat sich die freie Farbsäure unlöslich abgeschieden; sie wird abfiltrirt, ausgewaschen und in ihr in Wasser lösliches Natronsalz übergeführt.

2. Gelbe bis orange Farbstoffe: a) Mit Phenol und dessen Homologen, Phenolsulfosäuren und Phenolkarbonsäuren (Oxybenzoësäuren).

b) Mit Anilin, Toluidin etc.

Das Verfahren besteht beispielsweise in Folgendem:

a) 8 kg des Natronsalzes der Amidosulfosäure werden in Wasser gelöst und mit 2,8 kg Nitrit und 10 kg Salzsäure diazotirt. Den Diazokörper fügt man zu einer stets alkalisch zu haltenden Lösung von 6 kg Salicylsäure.

Nach mehrstündigem Stehen wird der Farbstoff ausgesalzen.

b) 20 kg des Natronsalzes der neuen Amidosulfosäure werden wie oben diazotirt und der Diazokörper mit einer wässerigen oder alkoholischen Lösung von 24 kg Anilin zusammengebracht.

Die Bildung des Farbstoffes ist nach kurzer Zeit vollendet; er wird in das Natronsalz verwandelt.

3. Violette bis blaue Farbstoffe mit Alphanaphtylamin, Benzylnaphtylamin, Dimethyl- und Diäthylnaphtylamin, Alpha- und Betanaphtol und deren Sulfosäuren, Oxynaphtoësäuren und Amidonaphtoësäuren.

Beispiel: 20 kg des Natronsalzes der Amidosäure diazotirt man in der oben beschriebenen Weise und giesst die Lösung des Diazokörpers zu einer stets alkalisch zu haltenden Lösung von 15 kg Alphanaphtol.

Der Farbstoff scheidet sich, besonders auf Zusatz von Salz, ab; er wird abfiltrirt und getrocknet.

Den Patentanspruch s. S. 108.

D. R.-P. Nr. 40575 vom 14. December 1886 ab; Zusatz zu Nr. 38735. — A. Leonhardt und Co. in Mühlheim (Hessen). — Neuerung an dem durch Patent Nr. 38735 geschützten Verfahren zur Darstellung einer neuen Amidosulfosäure und der Azofarbstoffe aus derselben.

Statt der im Hauptpatent angegebenen Methode, die Paranitrotoluolsulfosäure durch Behandlung mit Natronlauge und darauf folgende Reduktion mit Zinkstaub in eine kondensirte Amidosulfosäure zu verwandeln, kann man die beiden genannten Agentien auch gleichzeitig einwirken lassen.

Es entsteht alsdann bei Gegenwart einer genügenden Menge Natronlauge oder Kalilauge in der Wärme ebenfalls das im Hauptpatent erwähnte rothe Kondensationsprodukt, welches durch den vorhandenen, am besten übrigens successive zugesetzten Zinkstaub zu der Amidosulfosäure reducirt wird.

Um also nach dieser Methode die neue Amidosulfosäure zu erhalten, ist es nur nöthig, aber auch unerlässlich, so lange mit Zinkstaub und Natronlauge zu kochen, bis die erst intensiv gelbroth gewordene Flüssigkeit sich wieder entfärbt hat. Hierauf wird filtrirt und aus dem Filtrat die neue Amidosulfosäure durch Zusatz von Salzsäure abgeschieden.

Die Hydrazinverbindung der Amidosäure liefert durch Kochen mit Kupfersulfat eine neue Sulfosäure, aus welcher sich durch Destillation mit Natronkalk Stilben erhalten lässt. Folglich ist die Amidosulfosäure der Patentschrift Nr. 38 735 Diamidostilbendisulfosäure.

Im Anschluss hieran geben wir einige Beispiele zur Darstellung gemischter Azofarbstoffe aus der Tetrazostilbendisulfosäure.

I. Gemischter Farbstoff aus Phenol und α-Naphtol. 20 kg des Natronsalzes der neuen Amidosäure werden mit 7 kg Nitrit und 25 kg Salzsäure diazotirt. Den so erhaltenen Tetrazokörper giebt man zu einer wässerigen Lösung von 9,5 kg Phenol, 4 kg Aetznatron und 20 kg Natriumacetat. Nach längerem Stehen fügt man eine alkalische Lösung von 15 kg α-Naphtol zu, rührt einige Zeit gut um und salzt dann den gebildeten Farbstoff aus.

II. Gemischter Farbstoff aus β-Naphtylamin und β-Naphtylaminsulfosäure. 20 kg des Natronsalzes der Amidosulfosäure werden wie oben diazotirt. Den Tetrazokörper giebt man zu einer Lösung von 25 kg β-naphtylaminsulfosaurem Natron und 20 kg Natriumacetat. Nach längerem Stehen fügt man 15 kg β-Naphtylamin in möglichst feiner wässeriger Suspension zu, macht nach einiger Zeit alkalisch und salzt den erhaltenen Farbstoff aus.

Die Patentansprüche s. S. 114.

D. R.-P. Nr. 42466 vom 16. November 1886 ab; 2. Zusatz zu Nr. 38 735. — A. Leonhardt und Co. in Mühlheim. — Verfahren zur Ueberführung gewisser nach Patent 38 735 erhältlicher Farbstoffe in gegen Alkalien beständige Farben.

Gewisse Farbstoffkombinationen von Tetrazosulfosäuren mit Phenolen leiden unter dem Mangel, dass die damit gefärbte Faser, speciell die Baumwolle, beim Seifen, resp. bei Behandlung mit schwachen Alkalien einen Farbenumschlag zeigt. Als solche führen wir beispielsweise an: a) Den Farbstoff aus Tetrazostilbendisulfosäure mit Phenol resp. Kresol. D. R.-P. Nr. 38 735. b) In gleicher Weise zeigt das gelbfärbende Kondensationsprodukt, welches aus Paranitrotoluolsulfosäure durch Behandeln mit alkalischer Lauge entsteht und durch Reduktion in Diamidostilbendisulfosäure übergeht, D. R.-P. Nr. 38 735, bei seiner Ausfärbung auf Baumwolle, mit Seife oder schwachen Alkalien behandelt, die Umwandlung der gelben Farbe in Roth. Diese Eigenschaft der genannten Farbstoffe beruht, soweit sie aus Phenolen erhalten werden, auf deren Fähigkeit, basische Salze zu bilden. Diese Salze erzeugen sich beim Behandeln der gefärbten Baumwolle mit Seife oder Alkalien auf der Faser selbst. Indem man nun die Phenolbestandtheile solcher Farbstoffe alkylirt, gelangt man zu neuen Farbstoffen, welche nunmehr genügend echt für die Anwendung in der Färberei und Druckerei sind. Bei dem unter b) aufgeführten Kondensationsprodukt gelangt man zum gleich guten Resultat, indem man dasselbe einer Behandlung mit Chlor, Brom oder Salpetersäure unterwirft.

Als Beispiele für unser Verfahren geben wir die folgenden Vorschriften:

1. 6,2 kg des aus Tetrazostilbendisulfosäure und Phenol erhaltenen Farbstoffes werden mit 2,5 kg Natronlauge von 30 Proc., 3 kg Benzylchlorid

und 10 Liter Sprit mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Hierauf wird der Spiritus abdestillirt und unveränderter Phenolfarbstoff mit heissem alkalischem Wasser entfernt. Auf dem Filter bleibt der gebildete, gegen Seife und Alkali umempfindliche, benzylirte Farbstoff.

2. 6 kg des Farbstoffes aus Tetrazostilbendisulfosäure und Phenol werden mit 30 Liter Wasser, 2,5 kg Lauge von 30 Proc. und 6 kg Bromäthyl im eisernen Autoklaven acht Stunden auf 70 bis 80° erhitzt. Nach dem Abkühlen und Oeffnen des Autoklaven filtrirt man den äthylirten Farbstoff ab und befreit ihn vom unveränderten Phenolfarbstoff durch Waschen mit alkalischem verdünntem Salzwasser. Das Aethyliren lässt sich auch mittelst äthylschwefelsaurem Natron in spirituöser Lösung bei 140 bis 150° bewirken. Die Isolirung des äthylirten Farbstoffes ist im Uebrigen ganz analog.

3. 10 kg des aus Paranitrotoluolsulfosäure mittelst Natronlauge gewonnenen rothen Kondensationsproduktes werden mit 100 Liter Wasser und 9 kg Salpetersäure von 40° B. mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Man macht hierauf alkalisch und salzt den nitrirten Farbstoff aus.

4. 10 kg des unter 3. erwähnten Kondensationsproduktes werden in ca. 100 Liter Wasser fein vertheilt und mit einer Lösung von ca. 5 kg Brom in ca. 5 kg Lauge von 30 Proc. Natron versetzt. Hierauf wird mit Schwefelsäure angesäuert, bis Bromgeruch auftritt. Man lässt die Reaktion in der Kälte sich vollenden, was durch Proben mit Sodalösung auf mit dem Reaktionsprodukt gefärbter Baumwolle konstatirt werden kann, neutralisirt mit Soda und salzt den erhaltenen Farbstoff aus.

5. 10 kg des unter 3. erwähnten Kondensationsproduktes werden in ca. 100 Liter Wasser fein vertheilt und mit ca. 9 kg festem käuflichem Chlorkalk versetzt. Man fügt dann ca. 17 kg Salzsäure von 21° B. zu, bis saure Reaktion eingetreten, lässt zur Vollendung der Reaktion längere Zeit in der Kälte stehen, neutralisirt mit Soda, filtrirt und salzt den gebildeten Farbstoff aus.

Wir bemerken ausdrücklich, dass wir uns bei diesen Vorschriften nicht an Mengen-, Koncentrations- und Temperaturverhältnisse binden; sie geben nur Beispiele für Ausführung des Verfahrens.

Patentanspruch: Verfahren zur Ueberführung von Farbstoffen, welchen die Eigenschaft zukommt, bei der Behandlung mit Alkalien einen Farbenumschlag zu zeigen, in echte, welche diese Eigenschaft nicht mehr besitzen, — angewendet auf folgende Substanzen:

A) Kombination von Tetrazostilbendisulfosäure mit Phenol oder Kresol.

B) Kondensationsprodukt aus Paranitrotoluolsulfosäure mittelst alkalischer Lauge erhalten, indem man diese Substanzen, soweit unter A) verzeichnet, alkylirt, soweit unter B) verzeichnet, einer Behandlung mit Brom, Chlor oder Salpetersäure unterwirft, — wie in der Beschreibung näher erläutert.

Das unten bei den Farbstoffen aus Dianisidin ausführlicher gegebene Patent 43 204 der Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld bezieht sich unter Anderem auf die Darstellung von Farbstoffen aus Diamidostilben, resp. Diamidostilbendisulfosäure und alkylirten Naphtylaminsulfosäuren.

Die Patente 43142 und 43197 der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation beschreiben die Darstellung von blauen Azofarbstoffen aus Diamidostilben und der α-Naphtoldisulfosäure des Patentes 40571 (vergl. S. 113).

Nach Patent 43142 vom 22. März 1887 wird 1 Mol. Tetrazostilben mit 2 Mol. dieser Säure in folgender Weise kombinirt. 28,3 kg salzsaures Diamidostilben werden in 5000 Liter Wasser gelöst, mit 24 kg Salzsäure von 20° B. versetzt und durch Einfliessenlassen einer Lösung von 13,8 kg Natriumnitrit in 200 Liter Wasser in das Tetrazostilbenchlorid umgewandelt. Die Lösung der letzteren lässt man sodann in eine alkalische Auflösung von 69,6 kg naphtoldisulfosaurem Natron einfliessen. Nach längerem Stehen wird das Gemenge zum Kochen erhitzt und der gebildete Farbstoff mit Kochsalz ausgesalzen, abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff ist in Wasser leicht löslich und färbt Baumwolle direkt im Seifenbade blau.

Das Patent 43197 vom 20. April 1887 bezieht sich auf die Darstellung gemischter Azofarbstoffe aus Tetrazostilben und der genannten α-Naphtoldisulfosäure. Kombinirt man 1 Mol. Tetrazostilbenchlorid mit 1 Mol. der Naphtoldisulfosäure des Patentes 40571, so entsteht ein Körper, welcher noch eine freie Diazogruppe enthält und daher befähigt ist, auf Naphtole und Naphtolsulfosäuren zu reagiren. Zur Darstellung dieses Zwischenproduktes lässt man aus 28,3 kg salzsaurem Diamidostilben erhaltenes Tetrazostilben auf eine alkalische Lösung von 34,8 kg des Natronsalzes der oben genannten Naphtoldisulfosäure einwirken, wobei sich die neue Substanz in Form von schwer löslichen braunen Kryställchen abscheidet. Wird nun dieser Körper mit je 1 Mol. Naphtol, Naphtolmonosulfosäure oder Naphtoldisulfosäure in alkalischer Lösung kombinirt, so entstehen Azofarbstoffe, welche Baumwolle im Seifenbade blau färben. Zur Darstellung dieser Farbstoffe gehören bei der Anwendung von 28,3 kg salzsaurem Diamidostilben:

14,4 kg . . . . . α-Naphtol,
14,4 „ . . . . . β-Naphtol,
22,3 „ . . . . . α-Naphtolsulfosäure (aus Naphthionsäure),
22,3 „ . . . . . β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer'sche oder Bayer'sche Säure),
34,8 „ . . . . . Natronsalz der β-Naphtoldisulfosäure R.

Brillantgelb:

$$C_{26}H_{18}N_4O_8S_2Na_2 = \begin{array}{l} CH[1]C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [2]SO_3Na \\ [4]N{=}N[4]C_6H_4[1]OH \end{array} \right. \\ \| \\ CH[1]C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [4]N{=}N[4]C_6H_4[1]OH \\ [2]SO_3Na \end{array} \right. \end{array}.$$

Das Verfahren zur Darstellung dieses von Leonhardt u. Co. in den Handel gebrachten Farbstoffs geschieht nach dem im D. R.-P. Nr. 38735 beschriebenen Verfahren durch Einwirkung von Tetrazostilbendisulfosäure auf Phenol.

Der Farbstoff bildet ein hellbraunes Pulver, welches in Wasser mit rothgelber Farbe löslich ist. Salzsäure erzeugt in dieser Lösung einen violetten Niederschlag, Natronlauge eine gelbrothe Färbung.

Von koncentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit rothvioletter Farbe aufgelöst; auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein violetter Niederschlag ab.

Chrysophenin:

$$C_{32}H_{26}N_4O_8S_2Na_2 = \begin{array}{l} CH[1]C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[2]SO_3Na\\ [4]N{=}N[4]C_6H_4[1]O.C_2H_5\end{array}\right. \\ \| \\ CH[1]C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[4]N{=}N[4]C_6H_4[1]O.C_2H_5\\ [2]SO_3Na\end{array}\right. \end{array}.$$

Der Farbstoff wird durch Aethylirung des Brillantgelbs (s. o.) nach dem Patent 42 466 (s. o.) erhalten. Er bildet ein rothgelbes, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser lösliches Pulver. Auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung scheidet sich ein violetter Niederschlag ab; mit Natronlauge bildet sich ein braungelber Niederschlag. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit rothvioletter Farbe; auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung scheidet sich ein blauvioletter Niederschlag ab.

Hessisch Gelb:

$$C_{28}H_{16}N_4O_{12}S_2Na_4 = \begin{array}{l} CH[1]C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[2]SO_3Na\\ [4]N{=}N[4]C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]OH\\ [2]CO_2Na\end{array}\right.\end{array}\right. \\ \| \\ CH[1]C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[4]N{=}N[4]C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[2]CO_2Na\\ [1]OH\end{array}\right.\\ [2]SO_3Na\end{array}\right. \end{array}.$$

Der von Leonhardt und Co. fabricirte Farbstoff entsteht nach dem im Patent Nr. 38 735 beschriebenen Verfahren bei der Einwirkung von Tetrazostilbendisulfosäure auf Salicylsäure.

Der Farbstoff bildet ein ockergelbes, in Wasser mit braungelber Farbe lösliches Pulver. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung scheidet sich ein schwarzer Niederschlag ab. Natronlauge färbt die Lösung kirschroth. Von koncentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit rothvioletter Farbe aufgelöst; Wasser scheidet aus dieser Lösung einen schwarzen Niederschlag ab.

Hessisch Violett [L], [A], [By]:

$$C_{34}H_{23}N_5S_2O_7Na_2 = \begin{array}{l} CH[1]C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[2]SO_3Na\\ [4]N{=}N[\alpha]C_{10}H_6[\alpha]NH_2\end{array}\right. \\ \| \\ CH[1]C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[4]N{=}N[\alpha]C_{10}H_6[\beta]OH\\ [2]SO_3Na\end{array}\right. \end{array}.$$

Der Farbstoff entsteht durch Kombination von 1 Mol. Tetrazostilbendisulfosäure mit 1 Mol. α-Naphtylamin und 1 Mol. β-Naphtol und bildet ein braunschwarzes, in Wasser mit rothvioletter Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in der Lösung einen blauen

Niederschlag; auf Zusatz von Natronlauge wird die Lösung blauviolett gefärbt. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein violetter Niederschlag ab.

Hessisch Purpur N [L], [A], [By]:

$$C_{34}H_{24}N_6O_6S_2Na_2 = \begin{array}{l} CH[1]C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[2]SO_3Na\\ [4]N{=}N[\alpha]C_{10}H_6[\beta]NH_2\end{array}\right. \\ \| \\ CH[1]C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[4]N{=}N[\alpha]C_{10}H_6[\beta]NH_2\\ [2]SO_3Na\end{array}\right.\end{array}.$$

Der von A. Leonhardt und Co. in den Handel gebrachte Farbstoff entsteht bei der Einwirkung von Tetrazostilbendisulfosäure auf β-Naphtylamin [1]). Das Handelsprodukt bildet ein braunes, in Wasser mit kirschrother Farbe lösliches Pulver. Auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung scheidet sich ein blauschwarzer Niederschlag aus; auf Zusatz von Natronlauge wird ein rother, in viel Wasser löslicher Niederschlag abgeschieden. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; in dieser Lösung bewirkt Wasser einen blauschwarzen Niederschlag.

Hessisch Purpur P [L], [A], [By]:

$$C_{34}H_{22}N_6O_{12}S_4Na_4 = \begin{array}{l} CH[1]C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[2]SO_3Na\\ [4]N{=}N[\beta]C_{10}H_5\left\{\begin{array}{l}[\alpha]NH_2\\ [\alpha]SO_3Na\end{array}\right.\end{array}\right. \\ \| \\ CH[1]C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[4]N{=}N[\beta]C_{10}H_5\left\{\begin{array}{l}[\alpha]SO_3Na\\ [\alpha]NH_2\end{array}\right.\\ [2]SO_3Na\end{array}\right.\end{array}$$

wird durch Kombination von Tetrazostilbendisulfosäure mit Naphthionsäure dargestellt.

Das Handelsprodukt ist ein braunschwarzes, in Wasser mit rothgelber Farbe lösliches Pulver. Salzsäure färbt die Lösung blau, Natronlauge blauroth. Von koncentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit fuchsinrother Farbe gelöst; auf Zusatz von Wasser entsteht ein rothvioletter Niederschlag.

Hessisch Purpur B [L], [A], [By]:

$$C_{34}H_{22}N_6O_{12}S_4Na_4 = \begin{array}{l} CH[1]C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[2]SO_3Na\\ [4]N{=}N.C_{10}H_5\left\{\begin{array}{l}[\beta]NH_2\\ [\beta]SO_3Na\end{array}\right.\end{array}\right. \\ \| \\ CH[1]C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[4]N{=}N.C_{10}H_5\left\{\begin{array}{l}[\beta]SO_3Na\\ [\beta]NH_2\end{array}\right.\\ [2]SO_3Na\end{array}\right.\end{array}.$$

Der Farbstoff bildet sich bei der Einwirkung von Tetrazostilbendisulfosäure auf die β-Naphtylaminmonosulfosäure Br. Das Produkt ist ein braunes Pulver, welches mit kirschrother Farbe in Wasser

---

[1]) D. R.-P. Nr. 38 735.

löslich ist. Salzsäure bringt in der Lösung einen braunschwarzen Niederschlag hervor; auf Zusatz von Natronlauge fällt ein rothvioletter, in viel Wasser löslicher Niederschlag. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit violetter Farbe; auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein brauner Niederschlag ab.

Hessisch Purpur D:

$$C_{34}H_{22}N_6O_{12}S_4Na_4 = \begin{array}{l} CH[1]C_6H_3 \begin{cases}[2]SO_3Na\\ [4]N{=}N.C_{10}H_5 \begin{cases}[\beta]NH_2\\ SO_3Na\end{cases}\end{cases} \\ \| \\ CH[1]C_6H_3 \begin{cases}[4]N{=}N.C_{10}H_5 \begin{cases}SO_3Na\\ [\beta]NH_2\end{cases} \\ [2]SO_3Na\end{cases}\end{array}$$

Der Farbstoff wird bei der Einwirkung von Tetrazostilbendisulfosäure auf die β-Naphtylamin-γ-sulfosäure erhalten. Er bildet ein braunschwarzes Pulver, welches in Wasser mit gelbrother Farbe löslich ist. Salzsäure fällt einen braunen Niederschlag. Natronlauge färbt die Lösung blauroth. Von koncentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit violetter Farbe gelöst. Auf Zusatz von Wasser entsteht eine braune Lösung.

G. Farbstoffe aus Benzidin und Tolidin.

Patente: D. R.-P. 26012 (vergl. S. 86),
D. R.-P. 28753 (vergl. S. 91),
D. R.-P. 30077 (vergl. S. 95),
D. R.-P. 30080 (vergl. S. 96),
D. R.-P. 31658,
D. R.-P. 32958,
D. R.-P. 35341,
D. R.-P. 35615 (1. Zusatz zu Nr. 28753),
D. R.-P. 39096 (2. Zusatz zu Nr. 28753),
D. R.-P. 40905 (vergl. S. 116),
D. R.-P. 40954 (vergl. S. 116),
D. R.-P. 41095 (3. Zusatz zu Nr. 28753),
D. R.-P. 41362 (4. Zusatz zu Nr. 28753),
D. R.-P. 41761,
D. R.-P. 42021,
D. R.-P. 42771 (1. Zusatz zu Nr. 41761),
D. R.-P. 43125 (5. Zusatz zu Nr. 28753),
D. R.-P. 43169 (2. Zusatz zu Nr. 41761),
P. A. A. 1664,
P. A. O. 827,
P. A. O. 904,
P. A. O. 905,
P. A. E. 1927,

D. R.-P. Nr. 26012.

Der Inhalt dieses Patentes ist bereits S. 86 angeführt worden. Es betrifft im Wesentlichen Wollfarbstoffe; auch der dort angeführte, durch Kombination von Diazodiphenyl (soll wohl heissen Tetrazodiphenyl) aus Benzidin mit der α-Naphtolsulfosäure N W entstandene Farbstoff, sollte wohl nur zum Färben von Wolle dienen.

D. R.-P. Nr. 28753 vom 27. Februar 1884 ab. — Paul Böttiger; übertragen an die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. — Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Kombination von Tetrazodiphenylsalzen mit α- und β-Naphtylamin oder deren Mono- und Disulfosäuren.

Das Verfahren besteht in der Darstellung neuer Farbstoffe durch Kombination von Tetrazodiphenyl mit den Naphtylaminen oder deren Sulfosäuren und wird in der Weise ausgeführt, dass man wässerige Lösungen von Tetrazodiphenylsalzen mit wässerigen Lösungen von Salzen des α- oder β-Naphtylamins, oder mit wässerigen Lösungen von Salzen der verschiedenen Sulfosäuren des α- oder β-Naphtylamins zusammenbringt.

Anstatt wässerige Lösungen von Naphtylaminsalzen anzuwenden, kann man auch alkoholische Lösungen von α- oder β-Naphtylamin oder in Wasser fein vertheiltes α- oder β-Naphtylamin, oder in Wasser fein vertheilte Salze des α- oder β-Naphtylamins verwenden. Durch Kombination von Tetrazodiphenyl mit den beiden Naphtylaminen erhält man in Wasser unlösliche, in Spiritus lösliche Farbstoffe, die sich durch Behandeln mit koncentrirtem Schwefelsäureanhydrid oder -monochlorhydrin leicht in ihre resp. Mono- und -disulfosäuren überführen lassen, deren Alkalisalze wasserlösliche gelbrothe bis blaurothe Farbstoffe bilden. Bei Anwendung von α-Naphtylamin erhält man rothe Farbstoffe, während β-Naphtylamin in Kombination mit Tetrazodiphenyl mehr gelbrothe Farbstoffe liefert. Kombinirt man Tetrazodiphenyl mit den Sulfosäuren des α- oder β-Naphtylamins, so erhält man Körper, die sich in säurefreiem Wasser lösen und deren Alkalisalze ebenfalls gelbrothe bis blaurothe Farbstoffe sind. Die Darstellung der letztgenannten Körper kann sowohl in der Weise geschehen, dass man die wässerige Lösung eines Tetrazodiphenylsalzes in eine alkalische wässerige Lösung eines Salzes der α- oder β-Naphtylaminsulfosäuren einlaufen lässt, wobei man die letztere Lösung stets alkalisch hält und wobei direkt alkalische Lösungen der neuen Farbstoffe entstehen, als auch, indem man die wässerige Lösung eines Tetrazodiphenylsalzes zu in Wasser fein vertheilter oder in Alkohol gelöster α- oder β-Naphtylaminsulfosäure giebt.

Die Reaktion, d. h. die Bildung dieser neuen Farbstoffe, verläuft jedoch dann am glattesten, wenn man die Lösung eines Tetrazodiphenylsalzes in eine wässerige Lösung eines Salzes der verschiedenen Sulfosäuren des α- oder β-Naphtylamins einlaufen lässt, welcher man so viel essigsaures Natron zugesetzt hat, dass nach dem Vereinigen der beiden Lösungen keine freie starke Säure, wie „Schwefelsäure oder Salzsäure“, sondern nur etwas freie Essigsäure vorhanden ist. Es erfolgt jedoch die Bildung der Farbstoffe auch

dann nicht momentan, sondern allmählich und bedarf zur Vollendung mehrerer Stunden Zeit.

Die neuen Farbstoffe entstehen durch Kombination je eines Moleküls Tetrazodiphenyl mit je zwei Molekülen α- oder β-Naphtylamin oder α- oder β-Naphtylaminsulfosäuren nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_4N{=}N.Cl \\ | \\ C_6H_4N{=}N.Cl \end{matrix} + 2(C_{10}H_7NH_2.HCl) = 2HCl + \begin{matrix} C_6H_4N{=}NC_{10}H_6NH_2.HCl \\ | \\ C_6H_4N{=}NC_{10}H_6NH_2.HCl \end{matrix}$$

(Tetrazodiphenylchlorid) (α- oder β-Naphtylaminchlorhydrat) (Chlorhydrat der neuen Farbstoffe)

oder

$$\begin{matrix} C_6H_4N{=}N.Cl \\ | \\ C_6H_4N{=}N.Cl \end{matrix} + 2(C_{10}H_6SO_3Na.NH_2) = 2NaCl + \begin{matrix} C_6H_4N{=}N.C_{10}H_5SO_3H.NH_2 \\ | \\ C_6H_4N{=}N.C_{10}H_5SO_3H.NH_2 \end{matrix}$$

(Tetrazodiphenylchlorid) (α- oder β-naphtylaminsulfosaures Natron) (neue Farbstoffe)

Die Salze des Tetrazodiphenyls entstehen, wie bekannt, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Salze des Benzidins.

Beispiel I. 25,7 kg salzsaures Benzidin oder 28,2 kg schwefelsaures Benzidin, oder eine äquivalente Menge eines anderen Benzidinsalzes werden unter Zusatz von 30 kg Salzsäure von 20° B. in 500 Liter Wasser fein vertheilt und es wird sodann unter kräftigem Rühren langsam und in kleinen Portionen eine Lösung von 13,8 kg Natriumnitrit von 100 Proc. in 150 Liter Wasser zugesetzt. Es ist zweckmässig, die zu diazotirenden Benzidinsalze nicht getrocknet, sondern möglichst in feuchtem Zustande als Paste anzuwenden, da getrocknete Benzidinsalze sich schwer und langsam diazotiren. Das Benzidinsalz löst sich auf, und es entsteht eine Lösung von Tetrazodiphenylchlorid. Diese Lösung lässt man in eine Lösung von 36,5 kg salzsaurem α-Naphtylamin in 2000 Liter Wasser unter Umrühren einlaufen. Es entsteht sofort ein Niederschlag, der nach mehrstündigem Stehen mechanisch von der Lauge getrennt, ausgewaschen und getrocknet wird. Zum Zweck der Ueberführung des so erhaltenen spirituslöslichen Farbstoffs in seine Monosulfosäure rührt man z. B. 25 kg desselben, fein gemahlen und gesiebt, unter Abkühlung in 75 kg rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt langsam ein und erwärmt dann so lange auf 30° C., bis eine herausgenommene Probe der Schmelze in ammoniakalischem Wasser klar und vollständig löslich ist. Ist dieser Punkt erreicht, so wird die Masse in circa 1000 Liter kaltes Wasser eingerührt, die entstandene Sulfosäure scheidet sich als Niederschlag ab, wird mechanisch von der Lauge getrennt und in bekannter Weise in das Natron- oder Ammoniaksalz übergeführt. Behufs Darstellung einer Disulfosäure des durch Kombination von Tetrazodiphenyl mit α-Naphtylamin entstehenden Körpers rührt man ebenfalls z. B. 25 kg desselben in 75 kg rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt unter Abkühlen ein, setzt dann noch 75 kg rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt zu und erhitzt ca. eine Stunde lang auf 50 bis 60° C. Die Schmelze giesst man dann in ca. 3000 Liter Wasser, bringt zum Kochen, sättigt mit Kalkmilch, filtrirt und zersetzt das im Filtrat enthaltene Kalksalz der Disulfosäure durch kohlensaures Natron oder kohlensaures Ammoniak. Man erhält so Lösungen des Natron- oder Ammoniaksalzes der Disulfosäure des α-Amidonaphtalintetrazodiphenyls, die man entweder, nachdem man sie vom ausgeschiedenen kohlensauren Kalk mechanisch getrennt hat,

zur Trockne bringt, oder aus ihnen in üblicher Weise durch Eindampfen und Aussalzen mit Kochsalz die darin enthaltenen Salze gewinnt.

Beispiel II. 25,7 kg salzsaures Benzidin oder 28,2 kg schwefelsaures Benzidin oder eine äquivalente Menge eines anderen Benzidinsalzes werden in derselben Weise, wie in Beispiel I. angegeben, diazotirt und die entstehende Lösung von Tetrazodiphenylchlorid in eine Lösung von 55 kg naphthionsaurem Natron, sowie von 12 kg essigsaurem Natron in 1000 Liter Wasser unter starkem Rühren langsam einlaufen gelassen.

Nach ca. zwölfstündigem Stehen wird der entstandene Farbstoffbrei mechanisch von der Lauge getrennt, in üblicher Weise in das Natron- oder Ammoniaksalz verwandelt und getrocknet. Der so erhaltene neue Farbstoff färbt Wolle und Baumwolle, letztere auch ohne Anwendung von Beizen, echt roth.

Den Patentanspruch s. S. 91.

D. R.-P. Nr. 35615 vom 17. März 1885 ab; erster Zusatz zu Nr. 28753. — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. — Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Kombination von Tetrazoditolyl mit α- und β-Naphtylamin oder deren Mono- und -disulfosäuren.

Die Tetrazoverbindungen des Tolidins, dargestellt durch alkalische Reduktion von Ortho- oder Paranitrotoluol oder von einem Gemisch beider, dem technischen Nitrotoluol, können mit α- und β-Naphtylamin und deren Mono- und -disulfosäuren schöne, theils sprit-, theils wasserlösliche Farbstoffe bilden, welche ungebeizte Baumwolle im Seifenbade intensiv gelbroth bis blauroth färben und von den entsprechenden Benzidinfarbstoffen durch ihre Nüance und grössere Echtheit gegen Licht und Säuren wesentlich verschieden sind. Während der von Böttiger in Lodz aus Tetrazodiphenyl mit α-Naphthionsäure erhaltene und im Handel unter dem Namen „Kongo“ bekannte rothe Farbstoff von den geringsten Spuren Essigsäure braun bis schwarz wird, zeigt der entsprechende Farbstoff aus Tetrazoditolyl bei weitem nicht so grosse Empfindlichkeit gegen verdünnte Säuren und ist bedeutend lichtechter als dieser.

Ein noch grösserer Unterschied zwischen den Benzidin- und Tolidinfarbstoffen ergiebt sich in Kombination mit β-Naphtylaminsulfosäuren, seien dieselben durch direkte Sulfirung von β-Naphtylamin oder durch Erhitzen von Schäffer'scher β-Naphtolsulfosäure mit Ammoniak erhalten. In beiden Fällen bildet Tetrazodiphenyl mit denselben Farbstoffe, welche selbst in Wasser unlöslich und in der beschriebenen Form nicht auf Baumwolle zu fixiren, also technisch absolut werthlos sind. Tetrazoditolyl dagegen bildet in Kombination mit diesen Sulfosäuren Farbstoffe, welche in Wasser leicht löslich und durch ihre absolute Echtheit gegen starke Essigsäure und selbst gegen verdünnte mineralische Säuren und durch das Feuer ihrer Farbe sehr werthvoll sind.

Man stellt diese Farbstoffe am besten in der Weise dar, dass man wässerige Lösungen der Tetrazoditolylsalze in die wässerigen Lösungen der α- und β-Naphtylaminsalze oder in die in Wasser fein suspendirten Mono- und -disulfosäuren des α- und β-Naphtylamins einlaufen lässt und die vorhandenen freien mineralischen Säuren durch Salze der organischen Säuren, z. B. durch essigsaures Natron, abstumpft. An Stelle der wässerigen Lösun-

gen lassen sich auch die alhoholischen Lösungen, an Stelle der freien Säuren auch deren Salze in alkalischer Lösung verwenden.

Die so gebildeten spritlöslichen Farbstoffe werden durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure in wasserlösliche Farbstoffe übergeführt, die dann in ihren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit den direkt erhaltenen wasserlöslichen Farbstoffen zeigen, nur etwas stumpfer als diese sind.

Als Beispiele des genauen Verfahrens zur Darstellung dieser Farbstoffe mögen folgende dienen:

I. a) 50 kg schwefelsaures Tolidin (Diamidoditolyl), erhalten aus technischem Nitrotoluol, werden in Wasser fein suspendirt, mit 50 kg Salzsäure von 21° B. versetzt, und zu der mit Eis gekühlten Lösung 22,2 kg Natriumnitrit, in 100 Liter Wasser gelöst, langsam hinzulaufen gelassen. Es bildet sich so das Tetrazoditolylchlorid. Diese Lösung setzen wir darauf zu einer wässerigen Lösung von 58 kg salzsaurem α- oder β-Naphtylamin, stumpfen die freie mineralische Säure durch Natriumacetat ab und lassen das Gemisch ca. 24 Stunden stehen. Der so erhaltene dunkelbraune, beziehungsweise hochrothe Niederschlag wird abfiltrirt und behufs Ueberführung in seine Sulfosäuren getrocknet.

b) 50 kg des trockenen, spritlöslichen Farbstoffs werden unter Umrühren langsam in 150 kg rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt bei 15° C. eingetragen, die so erhaltene tiefblaue Schmelze wird so lange bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis die Sulfirung vollendet ist, darauf in Wasser gegossen und die ausgeschiedene Sulfosäure durch Behandeln mit Natronlauge oder Soda in ihr Natronsalz übergeführt.

II. Das in derselben Weise wie bei I. a) erhaltene Tetrazoditolylchlorid wird zu 73 kg in Wasser fein suspendirter Naphthionsäure (schwer lösliche α-Naphtylaminsulfosäure) hinzugefügt, die freie mineralische Säure durch Hinzufügen von essigsaurem Natron abgestumpft und das Gemisch mehrere Tage unter häufigem Umrühren stehen gelassen. Es bildet sich so ein rothbrauner, schleimiger Niederschlag, der durch Erwärmen und Neutralisiren mit Natronlauge oder Soda in sein Natronsalz übergeführt wird. Beim Erkalten fällt der Farbstoff fast quantitativ als ein orangerothes Pulver aus, das, abfiltrirt, ungebeizte Baumwolle intensiv blauroth färbt.

III. Einen scharlachrothen, säureechten Farbstoff, der in seiner Schönheit die oben beschriebenen Farbstoffe noch übertrifft, erhält man aus der β-Naphtylaminsulfosäure, gebildet durch Erhitzen der Schäffer'schen β-Naphtolsulfosäure mit Ammoniak. Nachdem man zu der wässerigen Lösung von 80 kg β-naphtylaminsulfosaurem Natron überschüssige Sodalösung hinzugefügt hat, lässt man in dieselbe langsam unter Umrühren und Eiskühlung das wie bei I. a) erhaltene Tetrazoditolylchlorid einlaufen. Es bildet sich ein bräunlichrother Niederschlag, der sich nach circa zwölfstündigem Stehen vollständig auflöst. Fügt man nun zu der so erhaltenen Farbstofflösung Kochsalzlösung hinzu, so fällt ein rother, schleimiger Niederschlag, der durch Erwärmen krystallinisch wird und das Natronsalz jenes oben beschriebenen Farbstoffs darstellt.

D. R.-P. Nr. 39096 vom 29. August 1885 ab; 2. Zusatz zu Nr. 28753. — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. — Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, indem man die aus 1 Mol. Tetrazodiphenylsalz oder Tetrazo-

ditolylsalz mit 1 Mol. Naphtylaminsulfosäure etc. erhaltenen Zwischenprodukte mit Aminen etc. kombinirt.

In dem Patent Nr. 28753 ist angegeben, dass bei der Darstellung desjenigen Azofarbstoffs, welcher durch Kombination von Tetrazodiphenylsalzen mit Naphthionsäure entsteht, und welcher unter dem Namen „Kongo" in den Handel kommt, die Mischung der beiden Komponenten längere Zeit, ca. zwölf Stunden, stehen muss.

Diese Vorschrift beruht auf der Beobachtung, dass bei der Einwirkung von 1 Mol. der Tetrazoverbindung auf 2 Mol. naphthionsauren Natrons nicht sofort der Farbstoff „Kongo", sondern zunächst ein Zwischenprodukt, gebildet aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. Naphthionsäure, entsteht, welches erst nach längerer Zeit auf das zweite Molekül Naphthionsäure reagirt. Analog wie die Naphthionsäure verhalten sich auch die anderen in dem Patent Nr. 28753 erwähnten Amine und Amidosäuren. Zunächst kombinirt sich immer 1 Mol. Tetrazodiphenyl mit 1 Mol. eines Amins oder einer Amidosäure zu einem Zwischenprodukt, welches sich dann mit einem zweiten Molekül eines Amins oder eines Phenols oder deren Sulfosäuren vereinigen lässt.

In so weit, als zu dieser Kombination dasselbe Amin oder dieselbe Amidosäure angewendet wird, ist das Verfahren bereits in dem Patent Nr. 28753 beschrieben. Lässt man jedoch auf die aus den Tetrazodiphenylsalzen mit 1 Mol. Amin, bezw. Amidosäure erzeugten Zwischenprodukte 1 Mol. eines anderen Amins oder einer Amidosäure, eines Phenols oder einer Phenolsulfosäure einwirken, so erhält man „gemischte" Azofarbstoffe. Dieselben sind sämmtlich dadurch charakterisirt, dass sie Baumwolle in alkalischem Bade färben.

In allen Fällen lassen sich die Tetrazodiphenylsalze durch Tetrazoditolylsalze ersetzen.

Beispiel I. Farbstoff aus Benzidin, α-Naphtylaminsulfosäure und β-Naphtylaminsulfosäure. 9,2 kg Benzidin werden auf bekannte Weise in die salzsaure Tetrazoverbindung übergeführt. Die Lösung derselben in 1000 Liter Wasser lässt man in eine Lösung von 12,2 kg trockenem naphthionsaurem Natron und 32 kg essigsaurem Natron in 900 Liter Wasser einlaufen. Dabei entsteht das oben erwähnte Zwischenprodukt als brauner Niederschlag. Derselbe ist in Alkalien unlöslich. Lässt man nun auf dieses Zwischenprodukt eine Lösung von 12,2 kg β-naphtylaminsulfosaurem Natron in 100 Liter Wasser einfliessen und rührt die Mischung längere Zeit, so bildet sich ein Azofarbstoff, der in Alkalien löslich ist und ähnlich wie Kongo, aber etwas gelber färbt. Diese Reaktion lässt sich auch insofern umkehren, als man zuerst das Tetrazodiphenyl mit der β-Naphtylaminsulfosäure kombinirt und dann das dabei erhaltene Zwischenprodukt auf α-Naphtylaminsulfosäure einwirken lässt.

Beispiel II. Farbstoff aus Benzidin, α-Naphtylaminsulfosäure und m-Sulfanilsäure. Die β-Naphtylaminsulfosäure lässt sich in dem Beispiel I. (Verfahren 1) auch durch m-Sulfanilsäure ersetzen. In diesem Falle wendet man 9,75 kg m-amidobenzolsulfosaures Natron an.

Beispiel III. Farbstoff aus Benzidin, α-Naphtylaminsulfosäure und α-Naphtolsulfosäure. Die oben erwähnten Zwischenprodukte lassen sich auch mit Phenolen, bezw. Naphtolen und deren Sulfosäuren zu neuen gemischten Azofarbstoffen vereinigen. Wird in dem Beispiel I. (Ver-

fahren 1) die angegebene Menge β-naphtylaminsulfosaures Natron durch 12,3 kg α-naphtolsulfosaures Natron ersetzt, so entsteht ein Farbstoff, welcher Baumwolle violett färbt.

Beispiel IV. Farbstoff aus Diamidoditolyl, α-Naphtylaminsulfosäure und β-Naphtylaminsulfosäure. Wird in dem Beispiel I, das Benzidin durch die entsprechende Menge Diamidoditolyl ersetzt, so entsteht ein dem Kongo ganz nahestehender Farbstoff.

Den Patentanspruch s. S. 103.

D. R.-P. Nr. 41095 vom 30. März 1887 ab; 3. Zusatz zu Nr. 28753. — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. — Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gemischten Azofarbstoffen aus Benzidin, bezw. Tolidin und β-Naphtylamindisulfosäure R.

In dem Patent Nr. 39096 (2. Zusatz zu P. R. Nr. 28753) ist angegeben, dass 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl sich mit 1 Mol. eines Naphtylamins oder mit 1 Mol. einer Monosulfosäure eines Naphtylamins zu Zwischenprodukten vereinigt, welche noch eine freie Diazogruppe enthalten und daher befähigt sind, mit einem Molekül eines Amins oder Phenols oder einer Karbonsäure oder einer Sulfosäure dieser Körper in Reaktion zu treten.

In ganz analoger Weise verhalten sich auch die Disulfosäuren der Naphtylamine. Sie liefern ebenfalls mit den genannten Tetrazoverbindungen Zwischenprodukte, welche einer weiteren Kombination mit Aminen, Phenolen oder deren Sulfosäuren oder Karbonsäuren fähig sind.

Besonders brauchbare Resultate hat uns diejenige Säure geliefert, welche wir als β-Naphtylamindisulfosäure R bezeichnen wollen, und die entsteht, wenn man das sogenannte R-Salz des Patentes Nr. 3229, wie in den Patenten Nr. 22547 oder Nr. 27378 angegeben, mit Ammoniak erhitzt.

Weniger schöne Farbstoffe liefert die aus dem sogenannten G-Salz des Patentes Nr. 3229 in analoger Weise erhaltene β-Naphtylamindisulfosäure G.

1. Farbstoff aus Benzidin + β-Naphtylamindisulfosäure R + β-Naphtylamin. 9,2 kg Benzidin werden auf bekannte Weise in die salzsaure Tetrazoverbindung übergeführt. Lässt man die letztere in eine Auflösung von 17,5 kg β-naphtylamindisulfosaurem Natron und 20 kg essigsaurem Natron in 500 Liter Wasser einlaufen, so bildet sich die Verbindung aus 1 Mol. Benzidin und 1 Mol. β-Naphtylamindisulfosäure in Form einer dunkelrothen Gallerte. Die Reaktion ist nach halbstündiger Einwirkungsdauer beendet. Setzt man nun eine Lösung von 8 kg β-Naphtylamin in 12 kg Salzsäure von 21° B. und 500 kg Wasser hinzu, so vereinigt sich das Naphtylamin mit dem entstandenen Zwischenprodukt. Die Masse färbt sich dunkel und wird nach und nach dünnflüssig. Nach ca. 12 Stunden ist die Bildung des Farbstoffes beendet. Durch Zusatz von 12 kg Soda wird das Natronsalz der Farbstoffsäure dargestellt, welches beim Anwärmen sich klar auflöst und sich aus kochend heisser Lösung mit Salz ausscheiden lässt.

Statt das Naphtylamin in salzsaurer, wässeriger Lösung, kann man dasselbe auch in alkoholischer Lösung als freie Base anwenden.

Der Farbstoff färbt Baumwolle ganz ähnlich wie Kongo und zeigt eine grössere Beständigkeit gegen freie Säuren.

2. Farbstoff aus Benzidin + β-Naphtylamindisulfosäure R + β-Naphtylaminmonosulfosäure. Nimmt man in Beispiel I. statt einer Lösung von 8 kg β-Naphtylamin in 12 kg Salzsäure eine Lösung von 14 kg β-naphtylaminmonosulfosaurem Natron (P. R. Nr. 22 547) in 500 kg Wasser, so erhält man einen dem im Beispiel I. beschriebenen sehr ähnlichen Farbstoff, welcher Baumwolle ebenfalls lebhaft roth färbt und säurebeständig ist.

3. Farbstoff aus Benzidin + β-Naphtylamindisulfosäure R + Phenol. Wird die Verbindung, bestehend aus 1 Mol. Benzidin und 1 Mol. β-Naphtylamindisulfosäure, welche nach Beispiel I. in Form einer dunkelrothen Gallerte gewonnen wird, in eine Lösung von 5 kg Phenol in 7 kg Natronlauge von 40° B. und 11 kg Soda in 500 Liter Wasser eingetragen, so tritt sofort die Bildung des Farbstoffes ein, der sich aussalzen lässt und Baumwolle lebhaft orange färbt.

4. Farbstoff aus Benzidin, β-Naphtylamindisulfosäure R + α-Naphtol. Wird in Beispiel III. das Phenol durch 8 kg α-Naphtol ersetzt, so erhält man einen Farbstoff, welcher Baumwolle rothbraun färbt.

In allen Fällen lässt das Benzidin sich durch Tolidin ersetzen, und sind die gebildeten Farbstoffe den oben beschriebenen ganz analog.

Die Patentansprüche s. S. 117.

D. R.-P. Nr. 41 362 vom 5. März 1887 ab; 4. Zusatz zu Nr. 28 753. — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. — Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung der in den Patenten Nr. 28 753 und Nr. 35 615 (Zusatz zu Nr. 28 753) beschriebenen Farbstoffe.

In den Patenten Nr. 28 753 und Nr. 35 615 (Zusatz zu Nr. 28 753) ist angegeben, dass die Salze des Tetrazodiphenyls, resp. Tetrazoditolyls sich mit Naphtylamin und dessen Sulfosäuren zu charakteristischen, neuen Farbstoffen vereinigen lassen.

Wir haben gefunden, dass an Stelle der Salze des Tetrazodiphenyls, resp. Tetrazoditolyls sich auch gewisse, leicht spaltbare Diazoamidoverbindungen der genannten Tetrazoverbindung verwenden lassen. Man erhält derartige Diazoamidoverbindungen, wenn man Tetrazodiphenyl, resp. Tetrazoditolyl auf Amidoazobenzolsulfosäuren, resp. Amidoazotoluolsulfosäuren oder Amidoazoxylolsulfosäuren einwirken lässt.

Diese Vereinigung findet statt beim Eintragen einer Tetrazodiphenyl- resp. Tetrazoditolylsalzlösung in eine Lösung eines Salzes der genannten Amidoazosulfosäuren bei Gegenwart von essigsaurem Natron oder einem geeigneten Alkali. Ein Molekül der Tetrazoverbindung bindet zwei Moleküle der Amidoazosäure und bildet mit derselben einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen oder längeren Stehen nach Art der Diazoamidoverbindungen leicht zersetzt. Trägt man den frisch bereiteten Niederschlag jedoch in eine Lösung eines Salzes einer Naphtylaminsulfosäure ein, so spaltet sich die Tetrazoverbindung aus der Diazoamidoverbindung ab und vereinigt sich mit der Naphtylaminsulfosäure zu einem der in den oben genannten Patenten beschriebenen Farbstoffe, während gleichzeitig die betreffende Amidoazosäure regenerirt wird. Trägt man z. B. eine Lösung von so viel Tetrazodiphenyl-

salz, als 18,4 kg Benzidin entspricht, in eine Lösung von 40 kg amidoazobenzoldisulfosaurem Natron bei Gegenwart von 40 kg essigsaurem Natron ein, so entsteht nach kurzer Zeit ein feiner bräunlicher Niederschlag einer Diazoamidoverbindung. Nach etwa einer Stunde ist die Reaktion beendet und alles Tetrazodiphenyl gebunden. Trägt man die so entstandene Verbindung in eine Lösung von 70 kg Naphthionsalz ein und lässt unter Umrühren während zwölf Stunden die Einwirkung vor sich gehen, so erhält man eine dunkel gefärbte Reaktionsmasse, die sich auf Zusatz von Soda und durch Erwärmen mit gelbrother Farbe auflöst. Die Lösung enthält neben einander zwei Farbstoffe, das entstandene Kongo einerseits und andererseits das regenerirte Säuregelb (amidoazobenzoldisulfosaures Natron). Auf Zusatz von Salzsäure lässt sich die Säure des Kongofarbstoffs ausfällen und durch Filtration von der löslichen Amidoazobenzoldisulfosäure trennen. Die ausgefällte Säure wird in das Natronsalz übergeführt und der Farbstoff ausgesalzen.

Patentanspruch: 1. Verfahren zur Darstellung von Diazoamidoverbindungen, darin bestehend, dass man 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl mit 1 Mol. Amidoazobenzolmonosulfosäure, Amidoazobenzoldisulfosäure, Amidoazotoluolmonosulfosäure, Amidoazotoluoldisulfosäure, Amidoazoxylolmonosulfosäure oder Amidoazoxyloldisulfosäure kombinirt.

2. Darstellung der in den Patenten Nr. 28 753 und 35 615 beschriebenen Farbstoffe durch Einwirkung der nach Patentanspruch I. erhaltenen Diazoamidoverbindungen auf α- und β-Naphtylamin und deren Mono- und -disulfosäuren.

D. R.-P. Nr. 43125 vom 29. Juli 1887 ab; 5. Zusatz zu Nr. 28753. — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. — Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gemischten Azofarbstoffen aus Benzidin, bezw. Tolidin und α-Amidonaphtalin-δ-sulfosäure.

Kombinirt man 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder 1 Mol. Tetrazoditolyl mit 1 Mol. α-Amidonaphtalin-δ-disulfosäure (P. R. Nr. 40 571), so entstehen schwer lösliche Zwischenprodukte, welche noch eine freie Diazogruppe enthalten und sich daher mit Aminen und Phenolen zu Azofarbstoffen kombiniren lassen.

Von diesen zeichnen sich besonders diejenigen, welche mit β-Naphtylamin entstehen, durch eine klare Nüance aus.

1. Farbstoff aus Benzidin + α-Amidonaphtalin-δ-disulfosäure + β-Naphtylamin. Zur Darstellung dieses Farbstoffs lässt man zunächst eine Lösung von Tetrazodiphenylchlorid aus 9,2 kg Benzidin in eine Auflösung von 17,5 kg α-amidonaphtalin-δ-sulfosaurem Natron und 20 kg essigsaurem Natron in 500 Liter Wasser einlaufen. Dabei scheidet sich das Zwischenprodukt in Form eines dunkelrothen, pulverförmigen Niederschlages ab. Letzteren lässt man sodann auf eine Lösung von 8 kg β-Naphtylamin in 12 kg Salzsäure von 21° B. und 500 Liter Wasser einwirken. Dabei entsteht die Säure des Farbstoffs, welche zum Kochen erhitzt, dann filtrirt und ausgewaschen wird. Hierauf nimmt man den Rückstand mit Soda auf und scheidet aus der erhaltenen Lösung durch Zusatz von Kochsalz den Farbstoff ab. Letzterer wird abfiltrirt, abgepresst und getrocknet. Der Farbstoff färbt Baumwolle bläulichroth.

2. Farbstoff aus Tolidin + α-Amidonaphtalin-δ-sulfosäure + β-Naphtylamin. Ersetzt man in Beispiel 1 die dort angegebene Menge Benzidin durch 10,6 kg Tolidin, so erhält man einen Farbstoff, welcher Baumwolle ebenfalls bläulichroth färbt.

Patentanspruch: 1. Die Kombination von 1 Mol. eines Tetrazodiphenylsalzes oder Tetrazoditolylsalzes mit 1 Mol. α-Amidonaphtalin-δ-disulfosäure zu einem Zwischenprodukt, welches noch eine freie Diazogruppe enthält und daher mit noch 1 Mol. eines Phenols oder Amins sich zu verbinden vermag. 2. Das Verfahren der Herstellung von Azofarbstoffen durch Kombination des in 1. genannten Zwischenproduktes mit β-Naphtylamin.

D. R.-P. Nr. 31658 vom 14. Juni 1884 ab. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer in Elberfeld. — Verfahren zur Herstellung gelber Azofarbstoffe durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl und Tetrazodixylyl auf die Oxybenzoësäuren.

10 kg schwefelsaures Benzidin werden in 150 Liter Wasser fein suspendirt, 20 kg Salzsäure von 21° B. zugesetzt und mit 2½ kg salpetrigsaurem Natron diazotirt. Die entstandene Tetrazodiphenyllösung wird in eine Lösung von 5 bis 10 kg reiner Salicylsäure oder einer der beiden anderen Oxybenzoësäuren in 40 kg Natronhydrat und 250 Liter Wasser unter heftigem Rühren langsam einlaufen gelassen. Es fällt ein in Wasser fast vollständig unlöslicher Niederschlag aus, welcher abgepresst und neutral gewaschen wird. Die in der Presse zurückbleibende Paste eignet sich direkt zum Färben und Drucken; sie färbt ungebeizte Baumwolle im kochenden Seifenbade echt schwefelgelb.

An Stelle von Tetrazodiphenyl kann das Tetrazoditolyl oder Tetrazodixylyl verwendet werden, ohne dass im Uebrigen eine Aenderung im Verfahren eintritt.

Den Patentanspruch s. S. 98.

D. R.-P. Nr. 32958 vom 20. November 1884 ab. — Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld. — Verfahren zur Herstellung gelber Azofarbstoffe aus Benzidin und dessen Homologen.

Wie in unserem Patent Nr. 31658 beschrieben wurde, erhält man einen gelben Farbstoff, wenn man schwefelsaures Tetrazodiphenyl, bezw. Tetrazodixylyl oder Tetrazoditolyl in geeigneter Weise mit einer Oxybenzoësäure, namentlich Salicylsäure, kombinirt. Wir haben nun gefunden, dass ein ähnliches Gelb entsteht, wenn man an Stelle der Salicylsäure die Amidobenzolsulfosäure, die Amidotoluolsulfosäure oder die Amidoxylolsulfosäure, bezw. deren Salze auf Tetrazodiphenyl, Tetrazodixylyl oder Tetrazoditolyl nach der im Hauptpatent angegebenen Methode einwirken lässt.

Das Verfahren ist folgendes: Beispielsweise 10 kg schwefelsaures oder salzsaures Benzidin werden in 150 Liter Wasser fein suspendirt, 20 kg Salzsäure von 21° B. zugesetzt und mit 2,5 kg salpetrigsaurem Natron diazotirt. Die entstandene Tetrazodiphenyllösung wird dann in eine Lösung von 11 kg amidobenzolsulfosaurem Natron, dessen Sulfosäure durch Versetzen mit

9 kg Salzsäure von 21° B. frei gemacht ist, einlaufen gelassen und 40 kg essigsaures Natron oder anderes essigsaures Salz zugesetzt. Nach häufigem Umrühren und ca. zwölfstündigem Stehen scheidet sich ein in Wasser unlöslicher ziegelrother Niederschlag ab, der, abgepresst und neutral gewaschen, Baumwolle in kochendem, sodahaltigem Seifenbade echt schwefelgelb färbt.

An Stelle von Tetrazodiphenyl kann, wie erwähnt, das Tetrazoditolyl oder Tetrazodixylyl, an Stelle von Amidobenzolsulfosäure kann Amidotoluol- oder Amidoxylolsulfosäure verwendet werden.

Wir haben ferner gefunden, dass ein ähnliches, noch grünlicheres Gelb entsteht, wenn man in umgekehrter Weise verfährt, wenn man nämlich Diazobenzol-, Diazotoluol- oder Diazoxylolmonosulfosäure auf die Salze des Benzidins, des Diamidoditolyls, des Diamidodixylyls einwirken lässt.

Es werden z. B. 10 kg Amidobenzolsulfosäure in 100 Liter Wasser fein suspendirt, 10 kg Salzsäure von 21° B. zugesetzt und mit 4 kg salpetrigsaurem Salz diazotirt. Die entstandene Diazoverbindung wird in eine Lösung von 7,5 kg schwefel- oder salzsaurem Benzidin unter Eiskühlung einlaufen gelassen und 18 kg essigsaures Natron zugesetzt. Es scheidet sich alsbald ein grünlichgelber Niederschlag ab, der, sofort filtrirt und neutral gewaschen, Baumwolle in alkalihaltigem, kochendem Seifenbade schön grüngelb färbt.

Die Patentansprüche s. S. 99.

D. R.-P. Nr. 35341 vom 1. August 1885 ab. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld. — Verfahren zur Darstellung violetter und blauer Azofarbstoffe durch Einwirkung von Tetrazoditolyl oder dessen Salze auf die Naphtole und deren Sulfosäuren.

Wir haben gefunden, dass durch Kombination von Tetrazoditolyl, das sind die Tetrazoverbindungen des Ortho- und Paratolidins, oder eines Gemisches beider (erhalten durch alkalische Reduktion von Ortho- oder Paranitrotoluol oder dem Gemisch beider, dem technischen Nitrotoluol) mit Naphtolen (α- und β-Naphtol, Dioxynaphtalin u. s. w.), oder deren Mono- und -disulfosäuren blaue Azofarbstoffe gebildet werden können, welche sich wesentlich von den entsprechenden Benzidinfarbstoffen unterscheiden.

Während Tetrazodiphenyl (gebildet durch Diazotirung von Benzidin) mit Naphtolen und deren Sulfosäuren bordeaux bis violette, wenig echte Farbstoffe liefert und wegen ihres stumpfen Tones keine gangbaren Handelsprodukte liefern, erhält man durch Einwirkung von Tetrazoditolyl auf diese Verbindungen eine Reihe neuer blauer Azofarbstoffe, die nicht nur Wolle im sauren Bade, sondern vor Allem ungebeizte Baumwolle im schwach alkalischen Bade waschecht blauviolett bis tief dunkelblau färben.

Als werthvollste neue Kombinationen haben wir die folgenden erzielt:

Tetrazoditolyl giebt mit α-Naphtol-α-monosulfosäure (Verein chem. Fabriken, Mannheim, P. R. Nr. 26012) [erzeugt durch Sulfirung von α-Naphtol oder durch Zersetzung von diazotirter Naphthionsäure (sei dieselbe nun durch Backprocess, durch Erhitzen von Naphtylamin mit Schwefelsäure im Backofen, oder durch Sulfirung von α-Naphtylamin mit vier Theilen monohydratischer Schwefelsäure bei 80 bis 100° C. erhalten)] ein schönes, säureechtes Blau; mit β-Naphtol-α-monosulfosäure (Bayer'sche Säure) ein blaues Bordeaux; mit Schäffer'scher β-Naphtol-β-monosulfosäure ein blaues Violett; mit β-Naphtol-Δ-disulfosäure (R-Salz der Farbwerke, vorm. Meister,

Lucius und Brüning) ein röthliches Blau; mit β-Naphtol-β-disulfosäure (G-Salz) ein stumpfes Blau; mit sogenannter β-Naphtol-γ-disulfosäure (Frankfurter Anilinfabrik) ein schönes, klares Blau; mit α- bezw. β-Naphtol einen wasserunlöslichen blauen bezw. violetten Farbstoff, der durch Behandlung mit Schwefelsäure wasserlöslich gemacht werden kann.

Diese Farbstoffe werden dargestellt, indem man die Tetrazoverbindungen des Tolidins oder eines ihrer Salze in die bis zum Schluss alkalisch gehaltenen Lösungen der Naphtole oder deren Sulfosäuren einlaufen lässt.

Auch in essigsaurer Lösung lässt sich die Farbstoffbildung bewirken. Als Beispiel der Farbstoffdarstellung möge Folgendes dienen:

Einen Wolle blauviolett, Baumwolle tief dunkelblau färbenden, säureechten Farbstoff, den wir „Azoblau“ nennen, erhalten wir am besten in folgender Weise: 50 kg schwefelsaures Tolidin werden in 1000 Liter Wasser und 60 kg Salzsäure von 20° B. eingerührt, und unter Zusatz der erforderlichen Menge Eis wird eine Lösung von 22 kg salpetrigsaurem Natron langsam hinzugefügt. Das so erhaltene Tetrazoditolylchlorid wird darauf langsam in eine Lösung von 85 kg α-naphtol-α-monosulfosaurem Natron und 40 kg Soda in 2000 Liter Wasser langsam einlaufen gelassen. Es scheidet sich das Azoblau in Form eines dunkelblauen Niederschlages ab. Man vervollständigt die Fällung durch Zusatz von Kochsalz, filtrirt und trocknet.

Den Patentanspruch s. S. 102.

D. R.-P. Nr. 40954 vom 28. Januar 1886 ab. — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. — Verfahren zur Darstellung von gemischten Azofarbstoffen aus Tetrazodiphenylsalzen oder Tetrazoditolylsalzen.

In den Berichten der deutsch. chem. Gesellschaft, Jahrg. 1884, S. 461 ist nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Tetrazodiphenylchlorid auf diejenige β-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 3229, deren Natronsalz in Alkohol schwer löslich ist, zunächst ein isolirbares Zwischenprodukt erhalten wird, welches durch Zusammentreten von 1 Mol. Tetrazodiphenyl mit 1 Mol. jener Naphtoldisulfosäure gebildet ist. Wird dieses Zwischenprodukt mit einem zweiten Molekül β-Naphtoldisulfosäure in Reaktion gebracht, so geht es eine Verbindung ein, welche sich mit schön blauer Farbe in Wasser löst.

Wir haben ferner in dem Patent Nr. 39096 (zweiter Zusatz zu Patent Nr. 28753) angeführt, dass das Tetrazodiphenyl und das Tetrazoditolyl sich gegen Naphtylamin oder deren Sulfosäuren in ganz analoger Weise verhalten, wie gegen die oben erwähnte β-Naphtoldisulfosäure. Zunächst entstehen aus 1 Mol. der Tetrazoverbindung und 1 Mol. des Naphtylamins oder der Naphtylaminsulfosäure Zwischenprodukte, welche dann weiter mit einem Molekül eines Amins oder Phenols oder deren Sulfosäuren sich vereinigen lassen.

Wir haben dann weiter beobachtet, dass die soeben beschriebene Reaktion nicht allein auf die Kombinationen der Tetrazodiphenylsalze mit der β-Naphtoldisulfosäure, den Naphtylaminen und deren Sulfosäuren beschränkt ist. Ausser den genannten Verbindungen vereinigt sich auch eine grössere Anzahl von anderen Sulfosäuren der Phenole oder Amine mit Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl in der Weise, dass zunächst ein Molekül der Tetrazoverbindung mit einem Molekül dieser Körper zu einem wohl charakterisirten isolirbaren Zwischenprodukt zusammentritt. Letzteres enthält dann

noch eine freie Diazogruppe und ist daher befähigt, sich mit einem Molekül eines Amins, Phenols, oder einer Sulfosäure oder Karbonsäure dieser Substanzen zu einer Disazoverbindung zu vereinigen.

Mit folgenden Amidosulfosäuren und Phenolsulfosäuren haben wir besonders leicht darstellbare und gut isolirbare Zwischenprodukte erhalten, welche bei der weiteren Kombination technisch brauchbare Resultate lieferten: m-Amidobenzolsulfosäure, p-Amidobenzolsulfosäure, o-Toluidin-p-sulfosäure, p-Toluidin-o-sulfosäure, α-Naphtolsulfosäure, β-Naphtolmonosulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure.

Die Kombination von 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder 1 Mol. Tetrazoditolyl mit 2 Mol. einer der oben genannten Säuren ist bereits bekannt und zum Theil durch die Patente Nr. 26012, 32958 und 35341 geschützt. Wir betrachten es als unsere Erfindung, die aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder 1 Mol. Tetrazoditolyl und 1 Mol. der oben genannten Verbindungen entstehenden Produkte mit einem Molekül eines anderen Amins oder Phenols (resp. einer Sulfosäure oder Karbonsäure dieser Substanzen) zu Farbstoffen zu vereinigen. Die auf diese Weise dargestellten gemischten Azofarbstoffe zeigen sämmtlich die Eigenschaft, die Pflanzenfasern direkt im Seifenbade zu färben.

Aus der sehr grossen Anzahl von Substanzen, welche nach dem oben erwähnten Verfahren entstehen, heben wir in Folgendem eine Reihe von besonders charakteristischen Beispielen hervor:

1. Farbstoff aus Benzidin + m-Amidobenzolsulfosäure + α-Naphtylaminsulfosäure. Um das Benzidin in das Chlorid der Tetrazoverbindung überzuführen, werden 18,4 kg Benzidin in 600 Litern Wasser, welche 55 kg Salzsäure von 21° B. enthalten, gelöst und mit 14 kg Natriumnitrit diazotirt. Die auf 1000 Liter gestellte Tetrazoverbindung lässt man alsdann in eine auf 500 Liter gebrachte Lösung von 20 kg m-amidobenzolsulfosaurem Natron und 40 kg essigsaurem Natron unter gutem Umrühren einfliessen. Nach etwa einstündiger Einwirkungsdauer ist die Bildung des Zwischenproduktes, eines orangegelben unlöslichen Niederschlages, beendet. Man trägt dasselbe hierauf in eine Lösung von 35 kg α-naphtylaminmonosulfosaurem Natron und 20 kg Soda in 500 Liter Wasser ein. Nach gutem Umrühren lässt man wiederum längere Zeit stehen, kocht alsdann auf, filtrirt, salzt aus und erhält so einen Farbstoff, welcher Baumwolle im Seifenbade gelbroth färbt.

2. Farbstoff aus Benzidin + m-Amidobenzolsulfosäure + α-Naphtolmonosulfosäure. Wird das nach Beispiel 1 erhaltene Zwischenprodukt aus Tetrazodiphenyl und m-Amidobenzolsulfosäure statt mit der angegebenen Menge Naphthionsalz mit einer Lösung von 26 kg α-naphtolmonosulfosaurem Natron versetzt, so erhält man einen Farbstoff, welcher Baumwolle rothviolett färbt.

3. Farbstoff aus Benzidin + m-Amidobenzolsulfosäure + β-Naphtoldisulfosäure R. Ersetzt man die im Beispiel 1 angegebene Menge Naphthionsalz durch 37 kg β-naphtoldisulfosaures Natron (R-Salz), so erhält man einen Farbstoff, welcher Baumwolle im alkalischen Seifenbade violettroth färbt.

4. Farbstoff aus Benzidin + p-Amidobenzolsulfosäure + β-Naphtylaminsulfosäure (P. R. Nr. 22547). Die Kombination des

Tetrazodiphenyls mit der p-Amidobenzolsulfosäure verläuft in ganz analoger Weise, wie mit der isomeren m-Amidobenzolsulfosäure. Man bedient sich auch bei der Darstellung des Zwischenproduktes aus der β-Säure derselben Menge von Benzidin, Salzsäure und Natriumnitrit zur Herstellung des Tetrazodiphenyls und lässt das letztere auf eine Lösung von 20 kg p-amidobenzolsulfosaurem (sulfanilsaurem) Natron einwirken. Das dabei erhaltene Zwischenprodukt ist etwas röther gefärbt, als das aus der isomeren m-Amidobenzolsulfosäure. Zur Darstellung des Farbstoffs lässt man das Zwischenprodukt auf eine Lösung von 35 kg β-naphtylaminsulfosaurem Natron in 20 kg Soda und 500 Liter Wasser einwirken. Der erhaltene Farbstoff färbt bräunlichorange.

5. Farbstoff aus Benzidin + p-Sulfanilsäure + Phenol. Lässt man das nach dem im Beispiel 4 angegebenen Mengenverhältniss dargestellte Zwischenprodukt auf eine Lösung von 10 kg Phenol in 14 kg Natronlauge von 40° B. und 20 kg Soda reagiren, so entsteht ein gelber Farbstoff.

6. Farbstoff aus Benzidin + p-Sulfanilsäure + Salicylsäure. Ebenfalls wird ein gelber Farbstoff erhalten, wenn man die im vorigen Beispiel angegebene Menge Phenol durch 15 kg Salicylsäure ersetzt.

7. Farbstoff aus Tolidin + p-Sulfanilsäure + α-Naphtolsulfosäure. Bei der Darstellung des Tetrazoditolylchlorids verfahren wir in ganz analoger Weise, wie bei der in Beispiel 1 beschriebenen Darstellung des Tetrazodiphenylchlorids, nur mit dem Unterschiede, dass wir statt 18,4 kg Benzidin 21,2 kg Tolidin zur Anwendung bringen.

Das hieraus erhaltene Tetrazoditolylchlorid giebt bei der Kombination mit 20 kg sulfanilsaurem Natron ein gelbrothes Zwischenprodukt, welches man in eine alkalische Lösung von 26 kg α-naphtolsulfosaurem Natron einträgt. Der erhaltene Farbstoff färbt blauviolett.

8. Farbstoff aus Tolidin + p-Sulfanilsäure + β-Naphtolmonosulfosäure. Wendet man an Stelle des in Beispiel 7 angeführten α-naphtolmonosulfosauren Natrons die gleiche Menge von β-naphtolmonosulfosaurem Natron (Salz der Schäffer'schen Säure) an, so erhält man einen Farbstoff, welcher Baumwolle rothviolett färbt.

9. Benzidin + p-Toluidin-o-sulfosäure + β-Naphtolmonosulfosäure. Das nach Beispiel 1 erhaltene Tetrazodiphenyl liefert mit 21 kg p-toluidin-o-sulfosaurem Natron ein gelb gefärbtes Zwischenprodukt, welches sich mit 26 kg β-naphtolsulfosaurem Natron (Salz der Schäffer'schen Säure) zu einem rothvioletten Farbstoff vereinigen lässt.

10. Benzidin + p-Toluidin-o-sulfosäure + α-Naphtolsulfosäure. Vereinigt man das nach Beispiel 9 erhaltene Zwischenprodukt mit 26 kg α-naphtolsulfosaurem Natron, so erhält man einen violetten Farbstoff, welcher etwas röther färbt, als der vorige.

11. Benzidin + p-Toluidin-o-sulfosäure + β-Naphtoldisulfosäure R. Das nach Beispiel 9 erhaltene Zwischenprodukt giebt mit 37 kg β-naphtoldisulfosaurem Natron (sogenanntes R-Salz) kombinirt, einen blau färbenden Azofarbstoff.

12. Benzidin + o-Toluidin-p-sulfosäure + β-Naphtolsulfosäure (Schäffer). In ganz analoger Weise, wie bei der Darstellung des

Zwischenprodukts aus Benzidin + p-Toluidin-o-sulfosäure verfahren wird, lässt sich auch dasjenige aus Benzidin + o-Toluidin-p-sulfosäure erhalten. Der rothbraun gefärbte Zwischenkörper wird in zweiter Linie mit denselben Komponenten vereinigt, wie der aus der p-Toluidin-o-sulfosäure dargestellte. Er liefert mit β-naphtolsulfosaurem Natron (Schäffer) einen violetten Farbstoff.

13. Benzidin + o-Toluidin-p-sulfosäure + α-Naphtolsulfosäure. Mit α-Naphtolsulfosäure erhält man aus dem im vorigen Beispiel beschriebenen Zwischenprodukt einen rothvioletten Farbstoff.

14. Benzidin + o-Toluidin-p-sulfosäure + β-Naphtoldisulfosäure. Durch Vereinigung des im Beispiel 12 beschriebenen Zwischenproduktes mit β-naphtoldisulfosaurem Natron (R-Salz) entsteht ein röthlichblauer Farbstoff.

15. Benzidin + α-Naphtolmonosulfosäure + α-Naphtylaminsulfosäure. 18,4 kg Benzidin werden, wie in Beispiel 1 angegeben ist, in Tetrazodiphenylchlorid übergeführt. Man bringt die Lösung des letzteren auf 1000 Liter und lässt sie dann in eine Lösung von 24,5 kg α-naphtolmonosulfosaurem Natron und 24 kg Soda in 900 Liter Wasser einlaufen. Fügt man das so erhaltene Zwischenprodukt zu einer Lösung von 35 kg α-naphtylaminsulfosaurem Natron in 100 Litern Wasser hinzu und rührt die Mischung längere Zeit durch, so bildet sich ein Azofarbstoff, welcher Baumwolle rothbraun färbt.

16. Benzidin + α-Naphtolmonosulfosäure + β-Naphtylaminsulfosäure. Ersetzt man die im vorigen Beispiel angegebene Menge Naphthionsalz durch 26 kg β-naphtylaminsulfosaures Natron, so entsteht ein dem vorigen sehr ähnlicher Farbstoff.

17. Benzidin + α-Naphtolmonosulfosäure + Resorcin. Durch Vereinigung des mit α-Naphtolmonosulfosäure erhaltenen Zwischenprodukts mit 10 kg Resorcin resultirt ein braunrother Farbstoff.

18. Tolidin + α-Naphtolmonosulfosäure + Salicylsäure. Tolidin lässt sich mit α-Naphtolmonosulfosäure ebenfalls zu einem Zwischenprodukt vereinigen; man verfährt, wie im Beispiel 15 angegeben, indem man die dem Benzidin äquivalente Menge von 21,2 kg Tolidin zur Anwendung bringt. Bei der weiteren Vereinigung mit einer alkalischen Lösung von 15 kg Salicylsäure wird ein brauner Farbstoff erzeugt.

19. Tolidin + α-Naphtolmonosulfosäure + Resorcin. Wird das nach vorigem Beispiel dargestellte Zwischenprodukt mit 12 kg Resorcin vereinigt, so entsteht ein braunvioletter Farbstoff.

20. Tolidin + α-Naphtolmonosulfosäure + α-Naphtol. Ersetzt man die im Beispiel 18 angegebene Menge Salicylsäure durch 18 kg α-Naphtol, gelöst in 500 Litern Wasser und 35 kg Natronlauge, so erhält man einen blauvioletten Farbstoff.

21. Tolidin + α-Naphtolmonosulfosäure + β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer). Durch Vereinigung desselben Zwischenproduktes mit 26 kg β-naphtolmonosulfosaurem Natron (Schäffer's Salz) resultirt ein blauvioletter Farbstoff.

22. Tolidin + α-Naphtolmonosulfosäure + β-Naphtoldisulfosäure R. Kombinirt man das mit α-Naphtolmonosulfosäure erhaltene Zwischenprodukt mit 37 kg β-naphtoldisulfosaurem Natron (R-Salz), so entsteht ein rein blauer Farbstoff.

23. Tolidin + α-Naphtolmonosulfosäure + α-Naphtylaminsulfosäure. Lässt man das in den letzten Beispielen erwähnte Zwischenprodukt auf eine mit Soda alkalisch gemachte Lösung von 35 kg Naphthionsalz reagiren, so wird ein bläulichrother Farbstoff erzielt.

24. Benzidin + β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer's Säure) + α-Naphtylaminsulfosäure. Wie mit der α-Naphtolmonosulfosäure lässt sich in ganz derselben Weise auch mit β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer), sowohl mit Benzidin, als auch mit Tolidin, ein Zwischenprodukt erzeugen. Vereinigt man in dem im Beispiel 15 angegebenen Mengenverhältnisse Tetrazodiphenylchlorid mit β-naphtolmonosulfosaurem Natron in essigsaurer Lösung, so scheidet sich ein unlösliches, braun gefärbtes Zwischenprodukt aus, welches durch Kombination mit 35 kg Naphthionsalz einen rothbraunen Farbstoff liefert.

25. Benzidin + β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer) + β-Naphtoldisulfosäure R. Ersetzt man im vorigen Beispiel die angegebene Menge Naphthionsalz durch die äquivalente Menge β-naphtoldisulfosaures Natron, d. i. 37 kg R-Salz, so wird ein rein blauer Farbstoff erhalten.

26. Benzidin + β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer) + Resorcin. Durch Vereinigung des im Beispiel 24 beschriebenen Zwischenproduktes mit einer alkalischen Lösung von 12 kg Resorcin entsteht ein rothbrauner Farbstoff.

27. Benzidin + β-Naphtoldisulfosäure R + α-Naphtylaminsulfosäure. Unter denselben Bedingungen, als sich aus Benzidin und den Naphtolmonosulfosäuren ein Zwischenprodukt erzeugen lässt, kann ein solches auch mit der β-Naphtoldisulfosäure R hergestellt werden. Wir wählen dieselben Mengenverhältnisse, wie in den Beispielen 1 und 15 angegeben wurde, und lassen das gebildete Tetrazodiphenylchlorid auf 35 kg β-naphtoldisulfosaures Natron (R-Salz) einwirken. Es entsteht ein violett gefärbter Zwischenkörper, welcher sich mit 35 kg Naphthionsalz zu einem rothvioletten Farbstoff kombiniren lässt.

28. Benzidin + β-Naphtoldisulfosäure R + α-Naphtolsulfosäure. Lässt man an Stelle der im vorigen Beispiel erwähnten 35 kg Naphthionsalz 26 kg α-naphtolsulfosaures Natron auf das mit β-Naphtoldisulfosäure erhaltene Zwischenprodukt einwirken, so resultirt ein blauer Farbstoff.

29. Tolidin + β-Naphtoldisulfosäure R + α-Oxynaphtoësäure. Man erhält aus β-Naphtoldisulfosäure R und Tetrazoditolyl ein dem vorigen ganz ähnliches Zwischenprodukt, wenn man unter den bereits mehrfach angegebenen Bedingungen aus 21,2 kg Tolidin die Tetrazoverbindung darstellt und diese auf 35 kg β-naphtoldisulfosaures Natron einwirken lässt. Durch weitere Kombination mit 20 kg α-Oxynaphtoësäure entsteht ein Farbstoff, welcher Baumwolle direkt braunviolett färbt.

30. Tolidin + β-Naphtoldisulfosäure R + α-Naphtylaminsulfosäure. Ersetzt man im vorigen Beispiel die angegebene Menge α-Oxy-

naphtoësäure durch 35 kg Naphthionsalz, so erhält man einen violetten Farbstoff.

Den Patentanspruch s. S. 116.

Die Patentanmeldung **A. 1664** bezieht sich auf gemischte Azofarbstoffe aus Benzidin oder Tolidin und der α-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 40 571.

D. R.-P. 30 077 und D. R.-P. 30 080.

Der Inhalt dieser beiden Patente ist bereits S. 95 und S. 96 mitgetheilt worden.

D. R.-P. Nr. **40 905** vom 28. Mai 1886. — K. Oehler in Offenbach a. M. — Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Einwirkung von Tetrazodiphenylchlorid und Tetrazoditolylchlorid auf aromatische Metadiamine und deren Sulfosäuren.

Versetzt man eine schwach alkalische Lösung eines aromatischen Diamins oder einer Sulfosäure desselben mit einer Lösung von Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl oder deren Sulfosäuren, so entstehen Farbstoffe, welche sich durch ihre ausserordentliche Verwandtschaft zur Baumwollfaser auszeichnen. Von diesen sind diejenigen, welche Sulfogruppen enthalten, alkalilöslich und färben ungebeizte Baumwolle im alkalischen Seifenbade gelb bis roth. Die aus der Kombination von Benzidin und Tolidin mit den freien Metadiaminen resultirenden Farbstoffe sind dagegen alkaliunlöslich, können aber durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure in Verbindungen von ähnlichen Eigenschaften übergeführt werden.

Als Beispiele für die in allen Fällen glatt und in bekannter Weise verlaufenden Kombinationen führe ich die folgenden an:

Beispiel 1. a) 28,5 kg schwefelsaures Benzidin werden in 500 Liter Wasser fein vertheilt und nach Zusatz von 25 kg Salzsäure von 20° B. in der Kälte mit einer Lösung von 14 kg Natriumnitrit versetzt. Die so erhaltene Lösung von Tetrazodiphenylchlorid lässt man unter Umrühren in eine kalt gehaltene Lösung von 21,6 kg Metaphenylendiamin in 2000 Liter Wasser unter Zusatz von 15 kg kalcinirter Soda einfliessen. Der sofort in schwarzbraunen Flocken ausfallende Farbstoff wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet.

b) 50 kg des so erhaltenen alkaliunlöslichen Farbstoffes werden langsam unter Umrühren in 150 kg rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt eingetragen und so lange bei gelinder Temperatur digerirt, bis die Sulfirung vollendet ist, wobei die anfangs rothviolette Farbe der Schmelze in Blauviolett übergeht. Die beim Eingiessen in Wasser sich abscheidende, schwer lösliche Sulfosäure wird filtrirt und durch Behandeln mit Natron oder Soda in ihr wasserlösliches Natronsalz übergeführt.

Verwendet man in obigem Beispiel an Stelle der angegebenen 28,2 kg Benzidinsulfat 31 kg schwefelsaures Tolidin oder statt 21,6 kg m-Phenylendiamin 24,4 kg Toluylendiamin oder 27,2 kg Xylylendiamin, ohne im Uebri-

gen etwas an dem vorgeschriebenen Verfahren zu ändern, so erhält man Farbstoffe von analogen Eigenschaften, die sich von dem beschriebenen nur durch eine etwas röthere Nüance unterscheiden.

Beispiel 2. 34,4 kg Benzidindisulfosäure (Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIV, 300) werden in 500 Liter Wasser fein vertheilt und nach Zusatz von 25 kg Salzsäure von 20° B. durch eine Lösung von 14 kg Natriumnitrit in 50 Liter Wasser in die Tetrazoverbindung übergeführt. Beim langsamen Eintragen derselben in eine Lösung von 21,6 kg Metaphenylendiamin und 26 kg kalcinirter Soda in 2000 Liter Wasser scheiden sich braunrothe Flocken des Farbstoffes ab, welche abfiltrirt, gepresst und getrocknet werden. Auch in diesem Falle lässt sich, wie bei Beispiel 1, das angewandte Metaphenylendiamin durch äquivalente Mengen Metatoluylen- und Metaxylylendiamin, die Benzidindisulfosäure durch die entsprechende Quantität (37,2 kg) Tolidindisulfosäure (erhalten durch Sulfiren von Tolidin) ersetzen.

Beispiel 3. 28,2 kg Benzidinsulfat werden in 500 Liter Wasser mit 25 kg Salzsäure von 20° B. und 14 kg Natriumnitrit in bekannter Weise diazotirt und in eine schwach alkalisch gehaltene Lösung von 42 kg metaphenylendiaminsulfosaurem Natron in 1000 Liter Wasser einfliessen gelassen. Zur Vollendung der Farbstoffbildung wird einige Zeit gerührt, der Farbstoff darauf mit Kochsalz abgeschieden, abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade orangeroth.

Verwendet man an Stelle des Benzidinsulfats 31 kg Tolidinsulfat und verfährt sonst in gleicher Weise, so erhält man einen Farbstoff von etwas gelberer Nüance. Dagegen resultiren röthere Farbstoffe durch Ersatz des metaphenylendiaminsulfosauren Natrons durch 44 kg metatoluylendiaminsulfosauren Natrons oder 46 kg metaxylylendiaminsulfosauren Natrons unter Beibehaltung der angegebenen Verhältnisse.

D. R.-P. Nr. 41761 vom 21. December 1886 ab. — **Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.** — **Verfahren zur Darstellung von blaurothen Azofarbstoffen aus Benzidin oder Tolidin.**

Wesentlich blauere Farbstoffe und mit denselben Eigenschaften als diejenigen, welche man durch Einwirkung der Tetrazoverbindungen der Diparaamine der Diphenylreihe auf Naphtylaminsulfosäure erhält, bilden sich bei Ersatz der letzteren durch deren alkylirte Derivate.

Man stellt sie am besten in der Weise dar, dass man die wässerigen Lösungen der Tetrazosalze in die in Wasser gelösten Salze der Mono- oder Disulfosäure der alkylirten α- oder β-Naphtylamine einlaufen lässt und nach dem Abstumpfen etwa vorhandener mineralischer Säuren durch Salze organischer Säuren, z. B. essigsaures Natron, erwärmt. An Stelle der wässerigen Lösungen lassen sich auch die alkoholischen Lösungen, an Stelle der sulfosauren Salze auch die freien Säuren verwenden, — auch gelingt eine Farbstoffbildung bei Anwendung neutraler oder schwach alkalischer Lösungen.

Unter alkylirten Naphtylaminsulfosäuren verstehen wir die Mono- oder Disulfosäuren der methylirten, äthylirten β-Naphtylamine, seien dieselben durch Sulfiren der entsprechenden alkylirten Naphtylamine oder durch entsprechendes Alkyliren der Naphtylaminsulfosäuren (unsere Patentanmeldung F. 3059 III) erhalten.

In der Patentbeschreibung werden folgende zwei Beispiele aufgeführt.

I. Farbstoff aus Benzidin und Methyl-β-naphtylamin-β-monosulfosäure. Einen schönen blaurothen Farbstoff erhält man durch Einwirkung von Tetrazodiphenylsalzen auf Methyl-β-naphtylamin-β-monosulfosäure. 50 kg schwefelsaures Benzidin werden in Wasser fein suspendirt, mit 50 kg Salzsäure von 21° B. versetzt und zu der mit Eis gekühlten Lösung 25 kg Natriumnitrit, in 100 Liter Wasser gelöst, langsam hinzulaufen gelassen. Es bildet sich dann das Tetrazodiphenylchlorid. Diese Lösung setzen wir darauf zu einer wässerigen Lösung von 90 kg methyl-β-naphtylamin-β-monosulfosaurem Natron, fügen 150 kg essigsaures Natron hinzu und wärmen das Gemisch langsam an. Es bildet sich dann die Farbstoffsäure des neu gebildeten Farbstoffs als ein schwarzer, in Wasser schwer löslicher, in der Wärme schmelzender Niederschlag, der sich auf Zusatz von Alkalien mit schöner, blaurother Farbe löst und durch Aussalzen, Abpressen und Trocknen in Form eines schwarzbraunen Pulvers isolirt werden kann. Derselbe ist in Wasser sehr leicht löslich, färbt Baumwolle im alkalischen Bade schön bläulichroth und unterscheidet sich sehr wesentlich von dem entsprechenden, durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl auf β-Naphtylamin-β-monosulfosäure entstehenden, in Wasser unlöslichen, technisch werthlosen Farbstoff.

II. Farbstoff aus Tolidin- und Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure. Einen ausserordentlich klaren, blaurothen Farbstoff von Safraninnüance erhält man bei der Einwirkung von Tetrazoditolylchlorid auf äthylirte β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure. Derselbe färbt Baumwolle direkt ohne Beize so klar und blauroth wie bläuliches Safranin und unterscheidet sich von dem entsprechenden, im Handel unter dem Namen Deltapurpurin 5 B. bekannten Farbstoff aus der nicht alkylirten Deltasäure, sowohl durch seine viel blauere Nüance, wie durch seine noch grössere Echtheit gegen Säuren. Das Verfahren zur Herstellung desselben schliesst sich der in Beispiel I. ausführlich beschriebenen Methode vollkommen an.

D. R.-P. Nr. 42021 vom 15. April 1886 ab. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. — Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus der in dem Patent Nr. 39925 charakterisirten β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure, gemäss den in den Patenten Nr. 28753, 35615 und 38802 beschriebenen Methoden.

Aus der in der Patentschrift Nr. 39925 charakterisirten β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure lassen sich durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl und Tetrazoditolyl Farbstoffe erhalten, welche ebenso wie die Produkte des Patents Nr. 28753 und 35615 ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade direkt roth färben, sich aber vor den entsprechenden Produkten der bisher bekannten β-Naphtylaminsulfosäure durch die Schönheit ihrer Farbe auszeichnen.

Der aus Tetrazodiphenyl gewonnene Farbstoff unterscheidet sich insbesondere von dem mit der sogenannten Brönner'schen β-Naphtylamin-β-monosulfosäure erhaltenen isomeren Körper dadurch, dass er in Wasser löslich ist.

Erfinder stellen diese Farbstoffe in folgender Weise her:

1. **Farbstoff aus Tetrazodiphenyl und β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure.** 50 kg Benzidinsulfat oder die äquivalente Menge eines anderen Benzidinsalzes werden in Wasser fein suspendirt, mit 50 kg Salzsäure von 21° B. versetzt und mit Hülfe einer wässerigen Lösung von 24,7 kg Natriumnitrit diazotirt. Es bildet sich Tetrazodiphenylchlorid. Diese Lösung lässt man darauf langsam zu 79 kg in Wasser fein suspendirte β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure laufen, stumpft die freie mineralische Säure durch Hinzufügen von essigsaurem Natron, Ammoniak oder Soda ab und erhält dann nach kurzem Stehen oder Anwärmen einen rothen Niederschlag, der durch Neutralisiren mit Natronlauge oder Soda in sein Natronsalz übergeführt wird. Beim Erkalten fällt der Farbstoff quantitativ als rothes Pulver aus. Er färbt Baumwolle im Seifenbade feurig gelblichroth.

2. **Farbstoff aus Tetrazoditolyl und β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure.** Ersetzt man in Beispiel 1 das Benzidinsulfat durch die äquivalente Menge Tolidinsulfat oder irgend ein anderes Tolidinsalz, verfährt aber im Uebrigen genau so, dann erhält man einen Farbstoff, der Baumwolle im Seifenbade direkt prachtvoll bläulichroth färbt.

3. **Farbstoff aus Diamidodiphenoläther und β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure.** Einen noch blaueren rothen Farbstoff von Safraninnüance erhält man bei Ersatz von Tolidin in Beispiel 2 durch die äquivalente Menge Diamidodiphenoläther. Das Verfahren zur Herstellung dieses Farbstoffes lehnt sich vollkommen an die in der Patentschrift Nr. 38802 unter c) ausführlich beschriebene Methode an.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung ungebeizte Baumwolle direct färbender rother Azofarbstoffe, darin bestehend, dass an Stelle der in der Patentschrift Nr. 28753, 35615 und 38802 angegebenen Sulfosäuren des β-Naphtylamins die in der Patentschrift Nr. 39925 beschriebene neue β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure gesetzt wird.

D. R.-P. Nr. 42771 vom 28. December 1886; 1. Zusatz zu Nr. 41761. — Farbenfabriken, vormals Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld. — Neuerung im Verfahren zur Darstellung alkylirter direct färbender Azofarbstoffe.

Wie im Hauptpatent gezeigt wurde, erhält man sehr schöne blaurothe Farbstoffe, wenn man bei der Einwirkung von Tetrazoverbindungen auf Naphtylamine oder deren Sulfosäuren letztere durch ihre alkylirten Derivate ersetzt. Wir haben nun gefunden, dass dieselben Farbstoffe auch dann entstehen, wenn man die durch Einwirkung der Tetrazoverbindungen oder deren Sulfo- oder Karbonsäuren auf Naphtylamine oder deren Sulfo- oder Karbonsäuren entstehenden Farbstoffe, in neutraler oder alkalischer Lösung mit Alkylchloriden, -bromiden oder -jodiden in offenen oder geschlossenen Gefässen behandelt und dadurch die alkylirten Farbstoffe darstellt. Die schönsten Nüancen erzielt man hier bei Verwendung derjenigen Produkte, die Derivate des β-Naphtylamins sind.

Wir geben in Folgendem eine Beschreibung des genauen Verfahrens zur Darstellung derjenigen Körper, welche bereits, auf andere Weise hergestellt, den Gegenstand des Hauptpatentes bilden und sich in Eigenschaft und Nüance kaum von diesen unterscheiden.

I. Methylirung des Farbstoffs aus Benzidin und β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure. Durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl auf β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure bildet sich ein sehr klarer gelbrother Farbstoff. Werden nun 50 kg dieses Farbstoffes in Wasser gelöst und mit 20 kg 30proc. Natronlauge und 10 kg Chlormethyl so lange in geschlossenen Gefässen auf 100 bis 110° C. erhitzt, bis alles Chlormethyl verschwunden ist, so bildet sich ein Farbstoff, der in seiner Eigenschaft vollkommen demjenigen Produkt gleich ist, das entsteht, wenn Tetrazodiphenyl auf Methyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure einwirkt, sich in Wasser leichter als Deltapurpurin G löst, aber bedeutend blauer als dieses färbt.

II. Aethylirung des Farbstoffs aus Tolidin und β-Naphtylamin-β-monosulfosäure. Unter dem Namen Benzopurpurin 1 B verstehen wir einen Farbstoff, der bei der Einwirkung von Tetrazoditolyl auf β-Naphtylamin-β-monosulfosäure (D. R.-P. Nr. 35 615) gebildet wird. Werden 50 kg dieses Farbstoffs in wässeriger Lösung mit 20 kg 30proc. Natronlauge und 19 kg Bromäthyl erhitzt, so bildet sich ein bedeutend blaueres Produkt, welches in seiner Eigenschaft vollkommen dem Farbstoff aus Tetrazoditolyl und Aethyl-β-naphtylamin-β-monosulfosäure von uns Rosazurin G genannt, gleich ist.

Wendet man an Stelle des Benzopurpurin 1 B das Deltapurpurin 5 B an, so bildet sich ein noch blauerer Farbstoff, der identisch ist mit dem aus Tolidin und alkylirter Deltasäure entstehenden Rosazurin B.

Patentanspruch. Verfahren zur Darstellung alkylirter, direkt färbender Farbstoffe durch Einwirkung von Methyl- oder Aethylchloriden, Bromiden oder Jodiden auf die Farbstoffe, welche aus Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl auf β-Naphtylamin-β-monosulfosäure und β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure entstehen.

D. R.-P. Nr. 43 169 vom 24. März 1887; 2. Zusatz zu Nr. 41 761. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. — Neuerung an dem unter Nr. 41761 patentirten Verfahren zur Darstellung von blaurothen Azofarbstoffen aus Benzidin oder Tolidin.

Zunächst wird aus 1 Mol. Benzidin oder Tolidin und 1 Mol. alkylirter Naphtylaminsulfosäure ein Zwischenprodukt hergestellt. Bringt man dasselbe nun mit Phenolen, Amiden, deren Sulfo- oder Karbonsäuren zusammen, so entstehen bei Phenolen oder deren Sulfo- oder Karbonsäuren in alkalischer Lösung direkt, bei Amiden, deren Sulfo- oder Karbonsäuren in organisch saurer, neutraler oder alkalischer Lösung nach einigem Stehen oder beim Erwärmen gemischte Azofarbstoffe. Doch auch in umgekehrter Weise lassen sich aus den alkylirten Naphtylaminsulfosäuren werthvolle Farbstoffe herstellen. Bringt man diejenigen Zwischenprodukte, welche bei der Einwirkung von 1 Mol. einer Tetrazoverbindung auf 1 Mol. Phenol, Amid, deren Sulfo- oder Karbonsäuren entstehen, mit alkylirten Naphtylaminsulfosäuren zusammen, so verbinden sich dieselben ebenfalls zu Farbstoffen.

Als Beispiele des genauen Verfahrens zur Herstellung dieser Produkte mögen folgende dienen:

I. Benzidin-, Methyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure und β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure. Einen schönen, rothen Farbstoff, der blauer ist wie der entsprechende, im Handel unter dem Namen Deltapurpurin G aus Benzidin- und β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure gebildete Farbstoff, erhält man bei Ersatz des einen Moleküls der Deltasäure, durch ihr methylirtes Derivat.

100 kg schwefelsaures Benzidin werden mit 100 kg Salzsäure von 21° B. und 50 kg Natriumnitrit in der Kälte diazotirt. Das so gebildete Tetrazodiphenylchlorid lässt man in eine kalte wässerige Lösung von 45 kg methyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosaurem Natron und 100 kg essigsaurem Natron einlaufen.

Es bildet sich ein braunschwarzer Niederschlag, der jenes wichtige Zwischenprodukt darstellt, das mit Phenolen, Amiden, und deren Sulfo- oder Karbonsäuren eine grosse Zahl sehr werthvoller direkter Azofarbstoffe liefert. Erwärmt man dasselbe z. B. mit 40 kg β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure, neutralisirt dann mit Alkali, so bildet sich jenes oben geschilderte Produkt.

II. Tolidin und Aethyl-β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure und β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure. Ersetzt man im Beispiel I. das Benzidin durch Tolidin, so erhält man noch einen blaueren, rothen Farbstoff, der bei Verwendung von Aethyl- statt Methyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure keinen Nüancen-, wohl aber einen Löslichkeitsunterschied zeigt.

III. Benzidin oder Tolidin und Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure und Naphtylamin. Wird in Beispiel I. und II. an Stelle von β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure freies Naphtylamin angewandt und auf dieses jenes Zwischenprodukt mit der methylirten oder äthylirten β-Naphtylaminsulfosäure einwirken lassen, so bilden sich zwei gelbere Farbstoffe, welche jedoch zur Baumwolle eine grössere Verwandtschaft wie diese zeigen.

IV. Diamidodiphenoläther, Aethyl-β-naphtyl-δ-monosulfosäure, α-Naphtol-α-monosulfosäure. Ein blauvioletter Farbstoff entsteht, wenn man das durch Einwirkung von Tetrazodiphenoläther auf Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure in derselben Weise wie oben gebildete Zwischenprodukt in eine bis zum Schluss durch Soda alkalisch gehaltene Lösung von α-naphtol-α-monosulfosaurem Natron einlaufen lässt.

Wendet man an Stelle von Diamidodiphenoläthern Benzidin oder Tolidin an, so erhält man Zwischenprodukte, welche mit α-Naphtolsulfosäure rothviolette Farbstoffe liefern.

V. Tolidin, α-Naphthionsäure und Methyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure. Wird Tetrazoditolylchlorid, am besten in essigsaurer Lösung mit α-Naphtylaminmonosulfosäure zusammengebracht, so bildet sich wie bekannt ein Zwischenprodukt, welches durch das P. R. Nr. 39096 geschützt worden ist.

Durch weitere Einwirkung desselben auf alkylirte β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure entsteht dann ein prachtvoller, blaurother Farbstoff, der sich durch seine grössere Verwandtschaft zur Baumwolle von den Farbstoffen des Hauptpatents sehr vortheilhaft auszeichnet.

Auch hier lässt sich wieder an Stelle von Tolidin Benzidin oder Diamidodiphenoläther unter Erzielung eines Nüancenunterschiedes verwenden.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Zwischenprodukten, welche die Eigenschaft zeigen, in Kombination mit Phenolen, Amiden, deren Sulfo- oder Karbonsäuren Farbstoffe zu bilden, die ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade färben, durch Einwirkung von 1 Mol. der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläthern (wie Methyl- oder Aethyläther) auf 1 Mol. einer methylirten oder äthylirten β-Naphtylaminmonosulfosäure.

P. A. O. 827.

Die Patentanmeldung O. Nr. 827 wurde, wie bereits S. 126 angegeben wurde, versagt. Die nach derselben darstellbaren Farbstoffe besitzen keinen technischen Werth.

P. A. O. 904.

Der Inhalt der schon auf S. 120 erwähnten Anmeldung[1]) besteht darin, dass aus Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl einerseits und je 1 Mol. der Sulfosäuren der im Patent Nr. 40 905 genannten Amine andererseits Zwischenprodukte hergestellt werden, welche dann mit den genannten Sulfosäuren, dann aber auch mit m-Amidobenzolsulfosäure und den Sulfosäuren von α- und β-Naphtylamin kombinirt werden.

P. A. O. 905.

Das bereits S. 121 erwähnte Verfahren[2]) bezieht sich, ebenso wie die Anmeldung O. Nr. 904 (vergl. oben) auf die Darstellung von Zwischenprodukten aus Tetrazodiphenyl, resp. Tetrazoditolyl und 1 Mol. der Sulfosäure des Phenylendiamins und Toluylendiamins. Die so erhaltenen Substanzen sollen dann mit Phenolen oder deren Sulfosäuren oder Karbonsäuren kombinirt werden.

P. A. E. 1927.

Der Titel der Anmeldung[3]) ist bereits S. 121 angegeben worden. Das Verfahren beruht darauf, dass die Natronsalze der Sulfosäuren der aromatischen Amine mit Aldehyden reagiren und dabei unter Austritt von Wasser Kondensationsprodukte bilden. Diese Kondensationsprodukte sollen sich mit Tetrazodiphenyl, resp. Tetrazoditolyl kombiniren und dabei Verbindungen liefern, welche sich unter Abspaltung von Benzaldehyd in Farbstoffe überführen lassen.

Zur Darstellung des Kondensationsproduktes von Benzaldehyd und Naphthionsäure werden 31 Thle. Natriumnaphthionat in wenig Wasser auf-

---

[1]) Monit. 1887, 1229. — [2]) Vergl. Monit. 1887, 1330. — [3]) Monit. 1887, 1332.

gelöst und nach und nach unter Umschütteln mit 11 Thln. Benzaldehyd versetzt. Das Aldehyd löst sich zuerst auf; nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse zu einem Brei von gelblich gefärbten Blättchen. Dieselben sollen die Zusammensetzung[1] $C_{10}H_6\begin{cases}NCH.C_6H_5\\SO_3Na\end{cases}$ besitzen. Lässt man 1 Mol. Tetrazodiphenyl auf 1 Mol. dieser Verbindung einwirken, so soll eine Zwischenverbindung von der Formel: $\begin{matrix}C_6H_4.N{=}N.C_{10}H_5\begin{cases}NCH.C_6H_5\\ \end{cases}\\ |\qquad\qquad\qquad\qquad |\\ C_6H_4.N{=}N\text{———————}SO_3\end{matrix}$ entstehen, welche vermöge ihrer Diazogruppe noch im Stande ist, mit einem zweiten Molekül Naphthionsäure oder einem Phenol zusammenzutreten. Resorcin z. B. soll die Verbindung: $\begin{matrix}C_6H_4N{=}N.C_{10}H_5\begin{cases}NCH.C_6H_5\\SO_3Na\end{cases}\\ |\\ C_6H_4N{=}N.C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\end{matrix}$ liefern, welche leicht unter Abspaltung des Benzaldehyds in den Farbstoff übergeht. Mit Naphthionsäure entsteht unter diesen Bedingungen ein Farbstoff, welcher mit Kongo identisch ist.

In analoger Weise soll sich Acetaldehyd gegen Naphthionsäure verhalten und mit derselben Kondensationsprodukte liefern, welche mit Tetrazodiphenyl und Tetrazoditolyl sich kombiniren lassen.

Die Behauptungen der Patentanmeldung E. 1927 sind unrichtig. Allerdings liefert Natriumnaphthionat mit Benzaldehyd ein gelbes, in Blättchen krystallisirendes Kondensationsprodukt. Dasselbe ist jedoch sehr labiler Natur und geht schon beim Auflösen in Wasser wieder in Benzaldehyd und Natriumnaphthionat über. Aus diesem Grunde wird auch bei der Einwirkung von Tetrazodiphenyl auf dasselbe nicht das noch den Benzaldehydrest enthaltende, oben näher bezeichnete Zwischenprodukt, sondern das aus Tetrazodiphenyl und Naphthionsäure gebildete Zwischenprodukt erhalten, welches bei weiterer Einwirkung auf Naphthionsäure in den Farbstoff Kongo übergeht. Das Kondensationsprodukt aus Acetaldehyd und Natriumnaphthionat lässt sich nicht mit Tetrazodiphenyl zu Farbstoffen kombiniren.

Kongo [A], [By]:

$$C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2 = \begin{matrix}C_6H_4.N{=}N[\beta]C_{10}H_5\begin{cases}[\alpha]NH_2\\ [\alpha]SO_3Na\end{cases}\\ |\\ C_6H_4.N{=}N[\beta]C_{10}H_5\begin{cases}[\alpha]SO_3Na\\ [\alpha]NH_2\end{cases}\end{matrix}.$$

Mol.-Gew. 696.

Dieser Farbstoff wurde im Jahre 1884 von **Paul Böttiger** entdeckt. Der Erfinder meldete am 26. Februar desselben Jahres in Deutschland ein Patent an, welches später unter der Nummer 28 753 ertheilt wurde. Die **Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation** erwarb dieses Patent und stellte den Farbstoff seit Anfang des Jahres 1885 im Grossen dar. Dass die Einführung des letzteren der Anstoss zu der Herstellung und Anwendung der substantiven

---

[1]) Ber. (1887) 20, 2002.

Baumwollfarbstoffe war, welche in diesem Kapitel beschrieben sind, ist bereits S. 256 erwähnt worden.

Die **Darstellung** des Farbstoffs geschieht auf Grund der im Patent Nr. 28753 gemachten Angaben durch Kombination von Tetrazodiphenylchlorid mit naphthionsaurem Natron in Gegenwart von Soda, Ammoniak oder essigsaurem Natron.

Der Farbstoff (Natronsalz) bildet ein braunrothes Pulver, welches in Wasser mit rothbrauner Farbe löslich ist. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird er in grünglänzenden Krystallen erhalten. Salzsäure verursacht in dieser Lösung einen blauen, Natronlauge einen rothbraunen Niederschlag. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; auf Zusatz von Wasser fällt die freie Säure des Farbstoffs als blauer Niederschlag aus.

Wegen seiner Empfindlichkeit gegen Säuren, selbst Essigsäure, ist der Kongo auch als Reagens auf Säuren und als Indikator bei Titrirungen von Säuren und Alkalien empfohlen worden. P. Julius[1]) empfahl es zum Titriren von Anilin, Herzberg[2]) benutzte es zum Nachweis von freien Säuren im Papier. Nach E. Erdmann[3]) übertrifft es in Lösung — nicht auf damit getränktem Papier — an Empfindlichkeit den Lackmusfarbstoff. Nach Vulpius[4]) und Dieterich[5]) ist es bei Titrirungen nur für gewisse Zwecke brauchbar, namentlich zum Titriren von Anilin.

Durch Reduktion wird das Kongo in Benzidin und Naphtylendiaminsulfosäure: $C_{10}H_5\begin{cases}NH_2\\NH_2\\SO_3H\end{cases}$, gespalten. Da die letztere sich nach O. N. Witt[6]) mit Phenanthrenchinon zu einem Chinoxalin (Diphenylennaphtochinoxalinmonosulfosäure) kondensiren lässt, so nehmen aller Wahrscheinlichkeit nach die beiden Amidogruppen jener Säure die Orthostellung ein. Hieraus ergiebt sich die obige Konstitutionsformel des Kongos.

Die angeführte Reaktion mit Phenanthrenchinon ist ein ausgezeichnetes Mittel, um Kongo und andere Azofarbstoffe aus Naphthionsäure zu erkennen. Zur Prüfung wird ein derartiger Farbstoff zunächst in wässeriger Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure oder Zinkstaub und Ammoniak reducirt.

Bei dem Kongo empfiehlt sich das letztere Verfahren, zumal man nach dem Erkalten der entfärbten Lösung das abgeschiedene Benzidin abfiltriren kann. Das Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert, bis fast zum Sieden erhitzt und dann rasch mit einer heissen Lösung von Phenanthrenchinon in der eben nöthigen Menge wässeriger Natriumdisulfitlösung, welche Natrium-

---

[1]) Ind. (1886) 109. — [2]) Mitth. der königl. technischen Versuchsanstalten zu Berlin 1885, 107. — [3]) Ind. (1887) 10, 431. — [4]) Zeitschr. des österreich. Apothekervereins 1887, 287. — [5]) Industrieblätter 1887, 184. — [6]) Ber. (1886) 19, 1719.

acetat enthält, versetzt. Ist man von einem aus Naphthionsäure hergestellten Azofarbstoff ausgegangen, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei feiner, citronengelber Nadeln, welche aus dem Kondensationsprodukt des Phenanthrenchinons mit der Naphtylendiaminsulfosäure bestehen. Zur Reinigung werden die Krystalle — am besten nach Zusatz von etwas Alkohol — abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Sie bestehen aus dem Natriumsalz der oben erwähnten Diphenylennaphtochinoxalinmonosulfosäure und haben die Zusammensetzung:

$$C_{24}H_{13}N_2SO_3Na = C_6H_4 \begin{cases} [1]C(SO_3Na){=}CH.C[1]N{=}C[1]C_6H_4 \\ [2]\text{———————}C[2]N{=}C[2]C_6H_4 \end{cases} .$$

In reinem, siedendem Wasser und verdünntem Alkohol sind sie ziemlich leicht mit citronengelber Farbe und graugrüner Fluorescenz löslich. Die geringsten Spuren von Salzen schlagen die Substanz jedoch sofort vollständig nieder. Von koncentrirter Schwefelsäure wird die Verbindung mit violetter Farbe, welche beim Verdünnen in ein lebhaftes Orange umschlägt, aufgenommen. Verdünnte Säuren fällen aus der Lösung des Natriumsalzes die freie Sulfosäure in schön orangerothen Flocken, welche beim Kochen krystallinisch werden.

Anwendung. Das Kongo färbt Baumwolle in kochendem Bade, am besten bei Gegenwart von Seife, Glaubersalz, Kochsalz etc. mit der Nüance des Türkischroth. Ueber die näheren Details der Anwendung des Farbstoffs und der anderen substantiven Baumwollfarbstoffe vergl. unten.

Chrysamin G [By], [A]:

$$C_{20}H_{16}N_4O_6Na_2 = \begin{array}{l} C_6H_4[4]N{=}N[4]C_6H_3 \begin{cases} [1]OH \\ [2]CO_2Na \end{cases} \\ |\ [1] \\ C_6H_4[4]N{=}N[4]C_6H_3 \begin{cases} [2]CO_2Na \\ [1]OH \end{cases} \end{array},$$

wurde 1884 von E. Frank entdeckt und zuerst von den Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Co., im Grossen dargestellt. Der Farbstoff wurde in demselben Jahre auch unabhängig von den Obigen von der Badischen Anilin- und Sodafabrik aufgefunden und eine Zeit lang unter dem Namen Flavophenin ausgegeben.

Darstellung. Das Chrysamin wird nach dem Patent Nr. 31658 durch Einwirkung von Tetrazodiphenylchlorid auf eine alkalische Lösung von Salicylsäure hergestellt.

Es bildet ein braunes, in Wasser schwer, in Alkalien leichter lösliches Pulver. Auf Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure entsteht in der Lösung ein brauner Niederschlag. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit rothvioletter Farbe; auf Zusatz von Wasser entsteht ein brauner Niederschlag.

Verdünnte Natronlauge löst den Farbstoff mit braunrother Farbe unter Bildung des neutralen Salzes.

Das Chrysamin färbt Baumwolle im alkalischen Seifenbade gelb. (Nähere Details vergl. unten.) Beim Auflösen und Färben ist zu beachten, dass das Chrysamin eine sehr grosse Empfindlichkeit gegen Metallsalze besitzt, wodurch die mit Chrysamin gefärbte Waare gebräunt wird. Zum Spülen des Garns darf z. B. kein Wasser verwendet werden, welches eine Zeit lang in eisernen Röhren gestanden hat, zum Färben kein Wasser, welches in kupfernen, unverzinnten Kesseln gekocht wurde.

Azoorseillin [A], [By]:

$$C_{32}H_{20}N_4O_8S_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_4[4]N{=}N.C_{10}H_5 \begin{cases}[\alpha]SO_3Na \\ [\alpha]OH\end{cases} \\ |\,[1] \\ C_6H_4[4]N{=}N.C_{10}H_5 \begin{cases}[\alpha]OH \\ [\alpha]SO_3Na\end{cases} \end{matrix},$$

entsteht nach dem Patent Nr. 26012 bei der Einwirkung von Tetrazodiphenylchlorid auf α-Naphtolsulfosäure.

Der Farbstoff ist in Wasser mit rothvioletter Farbe löslich. Salzsäure erzeugt in dieser Lösung einen violetten Niederschlag; Natronlauge macht die Lösung kirschroth. In koncentrirter Schwefelsäure löst der Farbstoff sich mit blauer Farbe; auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung fällt ein violetter Niederschlag aus. Er färbt Wolle orseillebraun.

Benzidinblau:

$$C_{32}H_{18}N_4O_{14}S_4Na_4 = \begin{matrix} C_6H_4[4]N{=}N.C_{10}H_4 \begin{cases}[\beta]OH \\ (SO_3Na)_2\end{cases} \\ |\,[1] \\ C_6H_4[4]N{=}N.C_{10}H_4 \begin{cases}(SO_3Na)_2 \\ [\beta]OH\end{cases} \end{matrix}.$$

Das Benzidinblau wurde gegen Ende des Jahres 1883 von G. Schultz[1]) durch Kombination von 1 Mol. Tetrazodiphenylsalz mit 2 Mol. β-Naphtoldisulfosäure R dargestellt. Bei dieser Untersuchung wurde beobachtet, dass das Tetrazodiphenylsalz sich nicht sofort mit den beiden Molekülen der Naphtoldisulfosäure, sondern zunächst nur mit 1 Mol. zu einem isolirbaren, violettrothen Zwischenprodukt vereinigt, welches sich erst beim Erwärmen mit dem zweiten Molekül der R-Säure zu dem Blau vereinigt. G. Schultz[2]) beobachtete damals auch, dass man statt des zweiten Moleküls der β-Naphtoldisulfosäure R α- oder β-Naphtol oder eine Naphtolmonosulfosäure anwenden kann, wobei man dann sogenannte gemischte Azofarbstoffe erhält.

[1]) Ber. (1884) 17, 461. — [2]) Unveröffentlichte Untersuchungen. Vergl. Patent 40954.

Dem Tetrazodiphenyl analog verhalten sich die Tetrazoverbindungen aus Diamidofluoren, Diamidodiphenylenketon, Diamidodiphensäure, Diäthoxyldiamidodiphenyl und p-Phenylendiamin.

Das Benzidinblau bildet ein bronceglänzendes Pulver, welches sich in der Kälte mit blauer Farbe löst; beim Kochen wird die Lösung bordeauxroth, beim Erkalten wieder blau. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung scheiden sich rothviolette Flocken aus; verdünnte Essigsäure färbt die wässerige Lösung braunroth. Natronlauge färbt die blaue Lösung des Farbstoffs bordeauxroth. Koncentrirte Schwefelsäure löst ihn mit blauer Farbe; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein violetter Niederschlag ab.

Deltapurpurin G [By], [A]:

$$C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2 = \begin{matrix} C_6H_4[4]N{=}N.C_{10}H_5\begin{cases}NH_2\\SO_3Na\end{cases} \\ |\,[1] \\ C_6H_4[4]N{=}N.C_{10}H_5\begin{cases}SO_3Na\\NH_2\end{cases}\end{matrix}.$$

Der nicht mehr im Handel befindliche Farbstoff entsteht nach Fr. Bayer und C. Duisberg[1]) durch Einwirkung von Tetrazodiphenylchlorid auf β-Naphtylamin-δ-sulfosäure. Unter der letzteren ist das Gemenge von β-Naphtylaminsulfosäuren verstanden, welches bei Einwirkung von Schwefelsäure bei höherer Temperatur auf schwefelsaures β-Naphtylamin entsteht, und welches im Wesentlichen aus gleichen Theilen der Brönner'schen β-Naphtylamin-β-sulfosäure (vergl. Bd. I, S. 523) und der β-Naphtylamin-δ-sulfosäure besteht. Da diese beiden Säuren sich in Bezug auf das Tetrazodiphenyl gleich reaktionsfähig zeigen, so besteht das Deltapurpurin demgemäss aus folgenden drei Farbstoffen:

$$\text{Benzidin}<\begin{matrix}\beta\text{-Naphtylamin-}\beta\text{-sulfosäure}\\ \beta\text{-Naphtylamin-}\beta\text{-sulfosäure}\end{matrix},$$

$$\text{Benzidin}<\begin{matrix}\beta\text{-Naphtylamin-}\delta\text{-sulfosäure}\\ \beta\text{-Naphtylamin-}\delta\text{-sulfosäure}\end{matrix},$$

$$\text{Benzidin}<\begin{matrix}\beta\text{-Naphtylamin-}\beta\text{-sulfosäure}\\ \beta\text{-Naphtylamin-}\delta\text{-sulfosäure}\end{matrix}.$$

Von diesen bildet der letztere die Hälfte, die beiden anderen je $^1/_4$ des Deltapurpurins G.

Der Farbstoff bildet ein bräunlichrothes, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter lösliches Pulver. Auf Zusatz von Salz-

---

[1]) Ber. (1887) 20, 1430; D. R.-P. Nr. 42 021 vom 14. März 1886; abhängig vom Patent Nr. 28 753.

säure zu der wässerigen Lösung scheidet sich ein brauner Niederschlag ab. Essigsäure fällt einen braunrothen Niederschlag.

Wenig verdünnte Natronlauge bewirkt keine Veränderung, viel Natronlauge scheidet einen ziegelrothen Niederschlag ab. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein brauner Niederschlag ab. Baumwolle wird von dem Farbstoff im Seifenbade roth gefärbt.

Kongogelb [A], [By]:

$$C_{24}H_{18}N_5O_4SNa = \begin{array}{l} C_6H_4[4]N{=}N.NH.C_6H_4.SO_3Na \\ |\,[1] \\ C_6H_4[4]N{=}N.C_6H_4.OH \end{array}.$$

Dieser gemischte Azofarbstoff entsteht nach dem Patent Nr. 40954 der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation durch Einwirkung von 1 Mol. Tetrazodiphenylchlorid auf 1 Mol. Sulfanilsäure und Kombination des so erhaltenen Zwischenproduktes mit Phenol. Der Farbstoff bildet eine braungelbe, in Wasser mit gelber Farbe lösliche Paste von 20 Proc.; Salzsäure bringt in dieser Lösung einen braunen Niederschlag hervor, Natronlauge macht die Lösung braunroth. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit braunrother Farbe; auf Zusatz von Wasser entsteht ein brauner Niederschlag. Das Kongogelb färbt Baumwolle in heissem Seifenbade gelb.

Kongo GR [A], [By]:

$$C_{28}H_{20}N_6O_6S_2Na_2 = \begin{array}{l} C_6H_4[4]N{=}N.NH.C_6H_4.SO_3Na \\ |\,[1] \\ C_6H_4[4]N{=}N[\beta]C_{10}H_5\left\{\begin{array}{l}[\alpha]SO_3Na \\ [\alpha]NH_2\end{array}\right. \end{array}.$$

Der Farbstoff entsteht nach dem Patent Nr. 40954, wenn man zunächst 1 Mol. salzsaures Tetrazodiphenyl auf 1 Mol. m-Amidobenzolsulfosäure und dann auf 1 Mol. α-Naphtylaminsulfosäure einwirken lässt. Er bildet ein braunrothes Pulver, welches in Wasser mit braunrother Farbe löslich ist. Salzsäure verursacht in dieser Lösung einen blauen Niederschlag, Natronlauge bewirkt keine Farbenänderung. Von koncentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit blauer Farbe aufgenommen; auf Zusatz von Wasser fällt ein blauer Niederschlag. Der Farbstoff färbt Baumwolle im Seifenbade gelblichroth.

Kongo-Korinth [A], [By]:

$$C_{32}H_{21}N_5O_7S_2Na_2 = \begin{array}{l} C_6H_4[4]N{=}N.C_{10}H_5\left\{\begin{array}{l}NH_2\\SO_3Na\end{array}\right. \\ |\,[1] \\ C_6H_4[4]N{=}N.C_{10}H_5\left\{\begin{array}{l}SO_3Na\\OH\end{array}\right. \end{array},$$

wird nach Patent 39096 durch Kombination von 1 Mol. Tetrazodiphenylsalz mit 1 Mol. Naphthionsäure und dann mit 1 Mol. α-Naphtolsulfosäure N W dargestellt.

Der Farbstoff kommt als ein schwarzes, in Wasser mit fuchsinrother Farbe lösliches Pulver in den Handel. Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen violetten Niederschlag; Natronlauge färbt sie kirschroth. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; auf Zusatz von Wasser bildet sich ein violetter Niederschlag. Der Farbstoff färbt Baumwolle braunviolett.

Brillantkongo G [A], [By]:

$$C_{32}H_{21}N_6O_9S_3Na_3 = \begin{array}{l} C_6H_4[4]N{=}N.C_{10}H_4\left\{\begin{array}{l}NH_2\\SO_3Na\\SO_3Na\end{array}\right. \\ |\,[1] \\ C_6H_4[4]N{=}N.C_{10}H_5\left\{\begin{array}{l}SO_3Na\\NH_2\end{array}\right. \end{array},$$

entsteht nach Patent 41095 durch Kombination von 1 Mol. Tetrazodiphenylchlorid mit 1 Mol. β-Naphtylamindisulfosäure R und dann mit 1 Mol. β-Naphtylaminsulfosäure Br.

Der Farbstoff bildet ein braunes, in Wasser mit braunrother Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in der Lösung einen braunvioletten Niederschlag. Durch Natronlauge wird die Lösung wenig verändert. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein violetter Niederschlag ab. Das Brillantkongo G färbt Baumwolle im Seifenbade roth.

Bordeaux extra [A], [By]:

$$C_{32}H_{20}N_4O_8S_2Na_2 = \begin{array}{l} C_6H_4[4]N{=}N-C_{10}H_5\left\{\begin{array}{l}[\beta]OH\\ [\beta]SO_3Na\end{array}\right. \\ |\,[1] \\ C_6H_4[4]N{=}N-C_{10}H_5\left\{\begin{array}{l}[\beta]SO_3Na\\ [\beta]OH\end{array}\right. \end{array},$$

wurde im Jahre 1883 von G. Schultz[1]) durch Kombination von Tetrazodiphenylchlorid mit der β-Naphtolmonosulfosäure B zuerst dargestellt.

[1]) Ber. (1884) 17, 462; E. Frank, D. R.-P. Nr. 30077 vom 1. März 1884.

Der Farbstoff, welcher zum Färben von Wolle dient, bildet ein braunes, in Wasser mit bordeauxrother Farbe lösliches Pulver. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung fällt ein violetter Niederschlag. Essigsäure verändert die Farbe der Lösung nicht, Natronlauge macht die wässerige Lösung etwas gelber. In koncentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit violetter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein violetter Niederschlag.

Sulfanilgelb: $\begin{array}{l} C_6H_4[4]N{=}N.NH.C_6H_4.SO_3Na \\ \mid [1] \\ C_6H_4[4]N{=}N.NH.C_6H_4.SO_3Na \end{array}$,

wird nach C. Duisberg[1]) bei der Einwirkung von 1 Mol. Tetrazodiphenylchlorid auf 2 Mol. Sulfanilsäure dargestellt. Der Körper ist mit grüngelber Farbe in Wasser löslich und färbt Baumwolle im Seifenbade grüngelb; jedoch ist die Färbung sehr schwach und lichtempfindlich. Natronlauge und verdünnte Essigsäure verändern die Farbe der Lösung nicht.

Der Farbstoff ist kein Azofarbstoff, sondern eine Diazoamidoverbindung und wird daher leicht beim Erwärmen mit Salzsäure oder Schwefelsäure in Diphenol und Sulfanilsäure gespalten.

Benzopurpurin B [A], [By]:

$$C_{34}H_{26}N_6O_6S_2Na_2 = \begin{array}{l} C_6H_3\begin{cases} CH_3 \\ N{=}N.C_{10}H_5\begin{cases} SO_3Na \\ NH_2 \end{cases} \end{cases} \\ \mid [1] \\ C_6H_3\begin{cases} N{=}N.C_{10}H_5\begin{cases} NH_2 \\ SO_3Na \end{cases} \\ CH_3 \end{cases} \end{array},$$

wurde im Jahre 1885 von C. Duisberg[2]) durch Kombination von Tetrazoditolylchlorid mit β-Naphtylamin-β-monosulfosäure dargestellt.

Der Farbstoff bildet ein braunes Pulver, welches sich in Wasser mit rothbrauner Farbe löst. Salzsäure erzeugt in dieser Lösung einen braunen Niederschlag. Natronlauge bewirkt keine Farbenänderung. Von koncentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit blauer Farbe aufgenommen. Auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung scheiden sich dunkelbraune Flocken ab. Der Farbstoff färbt Baumwolle im Seifenbade roth. Die Farbe ist gegen Essigsäure beständig.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 32958 vom 20. November 1884 ab. — [2]) Vergl. D. R.-P. Nr. 35615, S. 282.

Benzopurpurin 4 B [A], [By]:

$$C_{34}H_{26}N_6O_6S_2Na_2 = \begin{array}{l} C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ N{=}N[\beta]C_{10}H_5 \begin{cases}[\alpha]SO_3Na \\ [\alpha]NH_2\end{cases} \end{cases} \\ | \\ C_6H_3 \begin{cases} N{=}N[\beta]C_{10}H_5 \begin{cases}[\alpha]NH_2 \\ [\alpha]SO_3Na\end{cases} \\ CH_3 \end{cases} \end{array},$$

wurde 1884 von G. Schultz und 1885 unabhängig von C. Duisberg aus Tetrazoditolylchlorid und Naphthionsäure dargestellt. Seine Darstellung ist durch Patent Nr. 35 615 (vergl. S. 282) geschützt.

Der Farbstoff bildet ein braunes, in Wasser mit braunrother Farbe lösliches Pulver. Salzsäure bewirkt in der Lösung einen blauen Niederschlag. Natronlauge verändert die Farbe nicht. Von koncentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit blauer Farbe gelöst; auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung scheidet sich ein blauer Niederschlag ab. Der Farbstoff färbt Baumwolle im Seifenbade roth. Die Farbe ist gegen Essigsäure ziemlich beständig.

Benzopurpurin 6 B [A], [By]:

$$C_{34}H_{26}N_6O_6S_2Na_2 = \begin{array}{l} C_6H_3 \begin{cases} [3]CH_3 \\ [4]N{=}N{-}C_{10}H_5 \begin{cases}[\alpha]NH_2 \\ [\alpha]SO_3Na\end{cases} \end{cases} \\ |\ [1] \\ C_6H_3 \begin{cases} [4]N{=}N{-}C_{10}H_5 \begin{cases}[\alpha]SO_3Na \\ [\alpha]NH_2\end{cases} \\ [3]CH_3 \end{cases} \end{array},$$

entsteht nach Patent Nr. 35 615 (s. S. 282) durch Kombination von 1 Mol. Tetrazoditolylchlorid mit 2 Mol. der α-Naphtylaminsulfosäure von Laurent.

Der Farbstoff kommt als ein rothes Pulver, welches in Wasser mit gelbrother Farbe löslich ist, in den Handel. Auf Zusatz von Salzsäure oder verdünnter Essigsäure zu der wässerigen Lösung fällt ein blauer Niederschlag. Natronlauge scheidet aus der wässerigen Lösung einen rothen Niederschlag ab. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein blauer Niederschlag ab. Baumwolle wird im alkalischen Seifenbade durch Benzopurpurin 6 B bläulichroth gefärbt.

Zur Ergänzung der Bd. I, S. 514 gemachten Angaben über α-Naphtylaminsulfosäuren möge hier Folgendes eingeschaltet sein.

Laurent erhielt diese Säure 1849 durch Reduktion der aus α-Nitronaphtalin hergestellten Nitronaphtalinsulfosäure.

Cleve (Jahresb. 1875, 648) wies dann später nach, dass hiermit eine Säure identisch ist, welche durch Nitriren von α-Naphtalinsulfosäure und Reduktion der so erhaltenen Nitronaphtalinsulfosäure entsteht. Bei dem letzten Verfahren werden jedoch nach Patent Nr. 40 571 (s. S. 113) zwei isomere α-Naphtylaminsulfosäuren erhalten, welche sich durch die Natronsalze trennen lassen. Die das leicht lösliche Natronsalz bildende Säure ist mit der Laurent-Cleve'schen Säure identisch. Gleichfalls damit identisch

ist nach G. Schultz [Ber. (1887) 20, 3161; vergl. H. Erdmann, ibid. (1887) 20, 3186 und R. Mauzelius, Ber. (1887) 20, 3401] die sogenannte Naphtalidinsulfosäure, welche nach O. N. Witt (vergl. Bd. I, 514) durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf salzsaures α-Naphtylamin bei niederer Temperatur gebildet wird, und welche nach M. Lange [Ber. (1887) 20, 2941] auch entsteht, wenn man Acet-α-naphtalid in abgekühlte rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydrid einträgt und sodann die dabei erhaltene Acet-α-naphtalidsulfosäure durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die Salze wurden neuerdings eingehend von Mauzelius (s. o.) untersucht. Das Kalisalz: $C_{10}H_8NSO_3K + H_2O$, bildet Nadeln oder kleine Prismen. — Das in plattgedrückten, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln krystallisirende Natriumsalz: $C_{10}H_8NSO_3Na + H_2O$, verwittert nicht über Schwefelsäure und verliert das Wasser noch nicht bei 110°, wohl aber bei 140°. — Das Barytsalz: $(C_{10}H_8NSO_3)_2Ba + 6H_2O$, krystallisirt in kleinen, zu sternförmigen Aggregaten vereinigten Blättern. Es ist in Wasser sehr leicht löslich. — Das Kalksalz: $(C_{10}H_8NSO_3)_2Ca + 9H_2O$, ist in heissem Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in grossen, perlmutterglänzenden Tafeln, welche leicht über Schwefelsäure verwittern. — Das Magnesiasalz: $(C_{10}H_8NSO_3)_2Mg + 8H_2O$, krystallisirt in sechsseitigen, rhombischen Blättern, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind. — Das Zinksalz: $(C_{10}H_8NSO_3)_2Zn + 9H_2O$, krystallisirt in plattgedrückten, charakteristischen, in Wasser ziemlich schwer löslichen Nadeln. Es verwittert rasch über Schwefelsäure.

Die Laurent'sche Naphtylaminsulfosäure ist eine α-Naphtylamin-α-sulfosäure, weil sie aus α-Naphtylamin und aus α-Naphtalinsulfosäure entsteht. Sie besitzt die Konstitution:

```
CH=C(NH2)—C—CH ======CH
|           ||          |
CH=CH———————C—C(SO3H)  CH
```

Die aus ihr hervorgehende α-Naphtolsulfosäure liefert beim Schmelzen mit Aetznatron das bei 256° schmelzende, auch aus Naphtalin-γ-disulfosäure entstehende Dioxynaphtalin; vergl. Bernthsen und Semper, Ber. (1887) 20, 937.

Die neben der Laurent'schen Säure nach Patent Nr. 40571 entstehende, von C. Mensching entdeckte, isomere, ein schwer lösliches Natronsalz bildende Verbindung liefert beim Erhitzen mit Salzsäure α-Naphtylamin und ist daher ebenfalls eine α-Naphtylamin-α-sulfosäure. Die hieraus entstehende, α-Naphtolsulfosäure ist dadurch in sehr charakteristischer Weise ausgezeichnet, dass sie leicht in ein Anhydrid übergeht, welches aus Benzol in langen, farblosen, bei 154° schmelzenden Prismen krystallisirt, und welches bei gewöhnlichem Druck fast unzersetzt destillirt. Da nur drei α-Naphtylamin-α-sulfosäuren existiren können und die Konstitution der Naphthionsäure und der Laurent'schen Säure bekannt ist, so ergiebt sich für die das schwerlösliche Natriumsalz bildende Naphtylaminsulfosäure des Patentes Nr. 40571 folgende Formel:

```
CH=C(NH2)—C—C(SO3H)=CH
|           ||        |
CH=CH———————C—CH ====CH ;
```

dem daraus erhaltenen Anhydrid der Naphtolsulfosäure würde folgende Konstitution zukommen:

```
      O ———— SO2
      |      |
CH=C———C———C===CH
|      ||       |
CH—CH—C—CH=CH .
```

Deltapurpurin 7 B [A], [By]:

$$C_{34}H_{26}N_6O_6S_2Na_2 = \begin{array}{l} C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[3]CH_3 \\ [4]N{=}N{-}C_{10}H_5\left\{\begin{array}{l}[\beta]NH_2 \\ [\beta]SO_3Na\end{array}\right.\end{array}\right. \\ \mid [1] \\ C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[4]N{=}N{-}C_{10}H_5\left\{\begin{array}{l}[\beta]SO_3Na \\ [\beta]NH_2\end{array}\right. \\ [3]CH_3\end{array}\right.\end{array}$$

Der von Bayer und Duisberg [1]) zuerst dargestellte Farbstoff entsteht nach Patent Nr. 42021 durch Kombination von 1 Mol. Tetrazoditolylchlorid mit 2 Mol. β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure.

Die zur Herstellung des Deltapurpurins 7B nothwendige reine β-Naphtylamin-δ-sulfosäure kann entweder nach Patent Nr. 39 925 und dessen Zusatzpatenten Nr. 41 505, 42 272 und 42 273 durch Sulfuration von β-Naphtylamin, β-Naphtylaminsulfat, β-Naphtylamin-α-sulfosäure oder β-Naphtylamin-γ-sulfosäure bei höherer Temperatur (über 170°) oder durch Erhitzen der aus α-Naphtalindisulfosäure [2]) nach Patent Nr. 42 112 erhaltenen β-Naphtol-β-sulfosäure mit Ammoniak dargestellt werden.

Die Darstellung und Isolirung der β-Naphtylamin-δ-sulfosäure ist in dem Patent Nr. 39 925, wie folgt beschrieben: 50 kg β-Naphtyamin werden in 300 kg auf 170° C. erhitzter Schwefelsäure von 66° B. [3]) eingetragen und bei der dadurch auf 180 bis 190° C. gestiegenen Temperatur so lange gehalten, bis eine Probe derselben mit Tetrazoditolylchlorid jenes oben erwähnte blaurothe Produkt liefert (die Temperatur ist so zu reguliren, dass Schwefligsäureentwickelung vermieden wird). Darauf giesst man die heisse Lösung sofort auf Eis und lässt die sich nun abscheidende Sulfosäure einige Zeit stehen, filtrirt ab und kocht den Rückstand mit Wasser aus. Es geht dadurch ein grosser Theil der neuen Sulfosäure in Lösung, während die mitentstandene β-Monosulfosäure unlöslich zurückbleibt. Durch Darstellung der in kaltem Wasser schwer löslichen Baryt- oder Natronsalze und mehrmaliges Umkrystallisiren derselben lässt sich die Sulfosäure rein erhalten.

Glatter lässt sich die β-Naphtylamin-δ-sulfosäure nach Patent Nr. 41 505 durch Erhitzen von β-Naphtylaminsulfat mit Schwefelsäure herstellen. Man verfährt am besten wie folgt: 100 kg trockenes schwefelsaures β-Naphtylamin werden in 300 kg 66proc. Schwefelsäure, welche auf 160 bis 170° C. erhitzt sind, eingetragen; die dann gebildete Lösung wird 1 Stunde auf dieser Temperatur gehalten. Nachdem hierauf die Sulfirung vollendet ist, giesst man die Schmelze in Wasser und filtrirt die sich abscheidende Sulfosäure, welche nur geringe Mengen der β-Sulfosäure enthält, ab. Durch Herstellung der Kalk- oder Natronsalze, Umkrystallisiren derselben erhält man die β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure rein, welche sich dann in der im Hauptpatent aufgeführten Weise zur Farbstoffbildung verwenden lässt. An Stelle der 66proc. Säure lässt sich mit demselben Erfolg stärkere oder auch schwächere Säure, an Stelle des Naphtylaminsulfats irgend ein anderes Salz des β-Naphtylamins verwenden.

---

[1]) Ber. (1887) 20, 1426; vergl. A. Weinberg, ibid. (1887) 20, 2906, 3353; G. Schultz, Ber. (1887) 20, 3158; H. Erdmann, Ber. (1888) 21, 637. — [2]) Ebert und Merz, Ber. (1876) 9, 592. — [3]) Statt dieser Säure kann auch eine schwächere angewendet werden.

Die δ-Säure lässt sich von der β-Säure am besten nach G. Schultz durch die Ueberführung in die Kupfersalze trennen. Im Gegensatz zu der β-Säure bildet die δ-Säure ein leicht lösliches Kupfersalz.

Um β-Naphtylamin-δ-sulfosäure aus der Naphtalin-α-disulfosäure[1]) herzustellen, verfährt man nach A. Weinberg[2]) in der Weise, dass man zunächst 100 g α-naphtalindisulfosaures Natron mit 300 g Wasser und 30 g Natronhydrat etwa 12 Stunden auf 250° erhitzt. Dioxynaphtalin wird hierbei nicht gebildet. Wird der Autoklaveninhalt in Wasser gelöst und angesäuert, so krystallisirt nach kurzem Stehen das Natronsalz der Naphtolsulfosäure, welche nach Weinberg die Konstitution $\beta_1 \beta_4$ hat, heraus. Die Isolirung dieses Salzes ist jedoch zur Umwandlung in die Naphtylaminsulfosäure nicht nothwendig, sondern man versetzt nach vollendeter Ueberführung der Naphtalindisulfosäure in die Naphtolsulfosäure den Inhalt des Autoklaven mit 25 g Salmiak und erhitzt das Gemenge noch acht Stunden auf 220°. Beim Ansäuern des Reaktionsproduktes fällt die δ-Säure aus und wird durch Auswaschen mit heissem Wasser vollständig rein erhalten.

Die β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure ist schwer in Wasser von gewöhnlicher Temperatur, leichter in kochendem Wasser (1 : 200) löslich und krystallisirt aus Wasser mit 1 Mol. Krystallwasser in langen, glänzenden, sehr voluminösen, feinen Nadeln oder Prismen. Beim Trocknen auf 100° verliert sie das Krystallwasser unter beträchtlicher Volumenzunahme, die Krystalle zerfallen dabei in zahllose Bruchstücke. Dieselbe sehr charakteristische Erscheinung tritt ein, wenn man β-Naphtylamin-δ-sulfosäure mit einer zu ihrer Lösung unzureichenden Menge Wasser erhitzt. Die langen Nadeln der Säure gehen dabei in ein wasserfreies, schweres, sandiges, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver über.

Die Salze der β-Naphtylamin-δ-sulfosäure sind von Fr. Bayer und C. Duisberg[3]), A. Weinberg[4]) und G. Schultz[5]) untersucht und beschrieben worden.

Das Natronsalz ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem jedoch ziemlich schwer (1 : 70) löslich und krystallisirt aus demselben in kleinen, weissen Nädelchen mit 4 Mol. Krystallwasser, welche beim Stehen über Schwefelsäure verwittern. Es löst sich in heissem, 90procentigem Spiritus leicht auf und krystallisirt daraus in kleinen, glänzenden Blättchen mit röthlichblauer Fluorescenz. — Das Kalisalz ist im Gegensatz zum Baryt- oder Natronsalz in Wasser leicht löslich (1 : 40) und krystallisirt aus der wässerigen Lösung in zarten, büschelförmig gruppirten Nadeln. — Das Barytsalz ist leicht in heissem, schwer (1 : 400) in kaltem Wasser löslich und krystallisirt mit 5 Mol. Krystallwasser. — Das Kalksalz bildet blau fluorescirende Blätter, welche 6 Mol. Krystallwasser enthalten. 1 Liter Wasser von gewöhnlicher Temperatur hält davon 3,75 g in Lösung.

Wird die β-Naphtylamin-δ-sulfosäure mit salpetriger Säure behandelt, so entsteht eine leicht lösliche Diazoverbindung, welche nach einiger Zeit aus verdünnterer Lösung in gelben Prismen auskrystallisirt, aus koncentrirten Lösungen scheidet sie sich in segmentförmigen Krystallen ab. Wird diese Diazoverbindung mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so entsteht die aus der α-Naphtalindisulfosäure (s. o.) hervorgehende β-Naphtolsulfosäure. Da nun die letztere beim Erhitzen mit verdünnten Säuren über 200° in Schwefel-

---

[1]) Die Vorsilbe α- besagt nichts über die Konstitution. Vergl. Ber. (1876) **9**, 594; Armstrong, Ber. (1882) **15**, 205. — [2]) Ber. (1887) **20**, 2907. — [3]) Ber. (1887) **20**, 1426. — [4]) Ber. (1887) **20**, 2909. — [5]) Ber. (1887) **20**, 3159.

säure und β-Naphtol zerfällt und die Diazoverbindung aus der δ-Säure beim Kochen mit Alkohol β-Naphtalinmonosulfosäure liefert, so ergiebt sich daraus, dass die δ-Säure eine β-Naphtylamin-β-sulfosäure ist.

Das Deltapurpurin 7 B bildet ein rothbraunes Pulver, welches sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich ist. Salzsäure ruft in der wässerigen Lösung einen braunen, Essigsäure einen braunvioletten Niederschlag hervor. Magnesiasulfat fällt das in reinem Wasser sehr schwer lösliche, in salzhaltigem Wasser unlösliche Magnesiasalz aus. Natronlauge scheidet aus der wässerigen Lösung den Farbstoff ab. Von koncentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit blauer Farbe gelöst; auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein gelbbrauner Niederschlag ab. Der Farbstoff färbt Baumwolle im Seifenbade bläulich roth.

Deltapurpurin 5 B [By], [A]:

$$C_{34}H_{26}N_6O_6S_2Na_2 = \left| \begin{array}{l} C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [3]\,CH_3 \\ [4]\,N{=}N.C_{10}H_5 \left\{ \begin{array}{l} [\beta]\,NH_2 \\ SO_3Na \end{array} \right. \end{array} \right. \\ [1] \\ C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [4]\,N{=}N.C_{10}H_5 \left\{ \begin{array}{l} SO_3Na \\ [\beta]\,NH_2 \end{array} \right. \\ [3]\,CH_3 \end{array} \right. \end{array} \right. .$$

Der Farbstoff wurde im Jahre 1886 von Fr. Bayer und C. Duisberg[1]) durch Kombination von Tetrazoditolyl mit technischer β-Naphtylamin-δ-sulfosäure dargestellt. Da letztere Verbindung ca. 50 Proc. der β-Naphtylamin-δ-sulfosäure und ca. 50 Proc. β-Naphtylamin-β-sulfosäure enthält, und diese beiden Säuren gegen Tetrazoditolyl gleich reaktionsfähig sind, so besteht das Deltapurpurin 5 B, wie G. Schultz[2]) gezeigt hat, aus einem Gemenge von drei Farbstoffen. Es enthält nämlich der Hälfte nach den Farbstoff Tolidin$\left\langle\begin{array}{l}\delta\text{-Säure}\\ \beta\text{-Säure}\end{array}\right.$, zu $\frac{1}{4}$ Benzopurpurin B und zu $\frac{1}{4}$ Deltapurpurin 7 B. Das Deltapurpurin 5 B kommt als ein rothbraunes, in Wasser mit lebhaft gelbrother Farbe lösliches Pulver in den Handel. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung entsteht ein brauner Niederschlag. Verdünnte Essigsäure färbt die Lösung braun; aus koncentrirter Lösung des Farbstoffs wird mit Eisessig die Farbstoffsäure des Deltapurpurins 7 B (s. o.) ausgefällt. Eine Lösung von Magnesiumsulfat fällt die Farbsäure des Deltapurpurins 7 B, welche ein schwerlösliches Magnesiumsalz bildet, aus. Natronlauge scheidet aus der wässerigen Lösung einen rothen Niederschlag ab. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; beim Ver-

---

[1]) Ber. (1887) 20, 1430; D. R.-P. Nr. 42021 vom 14. April 1886. — [2]) Ber. (1887) 20, 3159.

dünnen mit **Wasser** entsteht eine braune Fällung. Baumwolle wird durch den **Farbstoff** im Seifenbade roth gefärbt.

Azoblau [By], [A]:

$$C_{34}H_{24}N_4O_8S_2Na_2 = \begin{array}{l} C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[3]CH_3\\ [4]N{=}N.C_{10}H_5\left\{\begin{array}{l}[\alpha]OH\\ [\alpha]SO_3Na\end{array}\right.\end{array}\right. \\ \mid [1] \\ C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[4]N{=}N.C_{10}H_5\left\{\begin{array}{l}[\alpha]SO_3Na\\ [\alpha]OH\end{array}\right.\\ [3]CH_3\end{array}\right. \end{array}$$

Der nach Patent Nr. 35 341 hergestellte Farbstoff kommt als ein blauschwarzes Pulver in den Handel, welches in Wasser mit violetter Farbe löslich ist. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung fällt ein violetter Niederschlag. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein violetter Niederschlag ab. Baumwolle wird durch den Farbstoff im Seifenbade blauviolett gefärbt.

Rosazurin B [By], [A]:

$$C_{36}H_{30}N_6O_6S_2Na_2 = \begin{array}{l} C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[3]CH_3\\ [4]N{=}N.C_{10}H_5\left\{\begin{array}{l}NH.CH_3\\ SO_3Na\end{array}\right.\end{array}\right. \\ \mid [1] \\ C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[4]N{=}N.C_{10}H_5\left\{\begin{array}{l}SO_3Na\\ NH.CH_3\end{array}\right.\\ [3]CH_3\end{array}\right. \end{array},$$

entsteht nach Patent Nr. 41 761 durch Kombination von 1 Mol. Tetrazoditolyl mit 2 Mol. Methyl-β-naphtylamin-δ-sulfosäure. Der als ein braunes Pulver in den Handel kommende Farbstoff löst sich in Wasser mit kirschrother Farbe auf. Salzsäure erzeugt in dieser Lösung einen rothvioletten Niederschlag; von Natronlauge wird die Lösung nicht verändert. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein violetter Niederschlag ab.

Die Darstellung der Methyl- und Aethylnaphtylaminsulfosäuren geschieht nach den Angaben des deutschen Patentes Nr. 41 506 der Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in folgender Weise:

I. Methyl-β-naphtylamin-β-monosulfosäure. 100 kg β-naphtylamin-β-monosulfosaures Natron werden mit ca. 500 Liter Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, mit einer wässerigen Lösung von 55 kg methylschwefelsaurem Natron in einem Autoklaven zehn Stunden auf 180 bis 200° C. erhitzt. Es bildet sich die freie methylirte β-Naphtylaminsulfosäure, welche durch Abfiltriren von etwa unverändertem Natronsalz getrennt werden kann.

Wendet man an Stelle von 55 kg methylschwefelsaurem Natron 66 kg äthylschwefelsaures Natron an, so erhält man die äthylirte Säure.

II. Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure. 100 kg des Natronsalzes der durch Patent Nr. 39 925 geschützten β-Naphtylamin-δ-mono-

sulfosäure werden in 800 Liter Wasser gelöst und in einem ausgebleiten eisernen Druckkessel mit 24 kg Chloräthyl oder 40 kg Bromäthyl oder 54 kg Jodäthyl einige Stunden auf 100 bis 110° C. erhitzt, bis die Einwirkung vollendet ist. Nach dem Erkalten filtrirt man die in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser dagegen ziemlich schwer lösliche freie äthylirte Deltasäure ab.

Will man die methylirte Deltasäure erhalten, so wendet man ohne Aenderung des Verfahrens an Stelle des Chlor-, Brom- oder Jodäthyls, Chlor-, Brom- oder Jodmethyl an.

Kongo-Korinth B [A], [By]:

$$C_{34}H_{25}N_5O_7S_2Na_2 = \begin{array}{l} C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[3]CH_3 \\ [4]N{=}N[\beta]C_{10}H_5\left\{\begin{array}{l}[\alpha]NH_2 \\ [\alpha]SO_3Na\end{array}\right.\end{array}\right. \\ |\ [1] \\ C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[4]N{=}N - C_{10}H_5\left\{\begin{array}{l}[\alpha]SO_3Na \\ [\alpha]OH\end{array}\right. \\ [3]CH_3\end{array}\right.\end{array},$$

wird nach Patent Nr. 39 096 durch Kombination von 1 Mol. Tetrazoditolylchlorid mit 1 Mol. Naphthionsäure und 1 Mol. Naphtolmonosulfosäure N W dargestellt. Der Farbstoff kommt als ein grünschwarzes Pulver in den Handel, welches sich in Wasser mit fuchsinrother Farbe auflöst. Salzsäure ruft in der wässerigen Lösung einen violetten Niederschlag hervor. Verdünnte Essigsäure verändert die Farbe der Lösung sehr wenig, färbt aber etwas bläulicher. Auf Zusatz von Natronlauge zu der wässerigen Lösung entsteht eine kirschrothe Färbung. Von koncentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit blauer Farbe gelöst; beim Verdünnen mit Wasser fällt ein violetter Niederschlag aus. Baumwolle wird im Seifenbade durch den Farbstoff braunviolett gefärbt.

Kongo 4 R [A], [By]:

$$C_{30}H_{24}N_5O_5SNa = \begin{array}{l} C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[3]CH_3 \\ [4]N{=}N[\beta]C_{10}H_5\left\{\begin{array}{l}[\alpha]NH_2 \\ [\alpha]SO_3Na\end{array}\right.\end{array}\right. \\ |\ [1] \\ C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[4]N{=}N.C_6H_3(OH)_2 \\ [3]CH_3\end{array}\right.\end{array}.$$

Zur Darstellung des Farbstoffs wird 1 Mol. Tetrazoditolylchlorid zuerst mit 1 Mol. Naphthionsäure und dann mit 1 Mol. Resorcin kombinirt. Der Farbstoff bildet ein braunes, in Wasser mit braunrother Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in der Lösung einen violetten Niederschlag; Natronlauge verändert die Lösung wenig. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung entsteht ein violetter Niederschlag.

Brillantkongo R [A], [By]:

$$C_{34}H_{25}N_6O_9S_3Na_3 = \begin{array}{l} C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[3]CH_3\\ [4]N{=}N.C_{10}H_4\left\{\begin{array}{l}[\beta]NH_2\\ (SO_3Na)_2\end{array}\right.\end{array}\right.\\ \mid\ [1]\\ C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[4]N{=}N.C_{10}H_5\left\{\begin{array}{l}SO_3Na\\ [\beta]NH_2\end{array}\right.\\ [3]CH_3\end{array}\right.\end{array},$$

wird nach dem Patent Nr. 41 095 dargestellt. Der Farbstoff kommt als ein braunes Pulver in den Handel, welches sich in Wasser mit braunrother Farbe auflöst. Salzsäure fällt aus dieser Lösung einen braunrothen, Natronlauge einen rothgelben Niederschlag, welcher sich in viel Wasser auflöst. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; auf Zusatz von Wasser entsteht ein braunschwarzer Niederschlag.

Chrysamin R [By], [A]:

$$C_{28}H_{20}N_4O_6Na_2 = \begin{array}{l} C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[3]CH_3\\ [4]N{=}N{-}C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]OH\\ [2]CO.ONa\end{array}\right.\end{array}\right.\\ \mid\ [1]\\ C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[4]N{=}N{-}C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[2]CO.ONa\\ [1]OH\end{array}\right.\\ [3]CH_3\end{array}\right.\end{array},$$

entsteht nach Patent Nr. 31 658 durch Kombination von 1 Mol. Tetrazoditolylchlorid mit 2 Mol. Salicylsäure.

Der Farbstoff, welcher Baumwolle im Seifenbade etwas röther als das aus Tetrazodiphenylchlorid erhaltene Chrysamin G färbt, kommt als ein gelbbraunes Pulver in den Handel. Aus der braungelben wässerigen Lösung scheiden Salzsäure und Essigsäure braune Flocken ab. In koncentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit rothvioletter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser werden braune Flocken abgeschieden.

Rosazurin G [By], [A]:

$$C_{35}H_{28}N_6O_6S_2Na_2 = \begin{array}{l} C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[3]CH_3\\ [4]N{=}N{-}C_{10}H_5\left\{\begin{array}{l}NH.CH_3\\ SO_3Na\end{array}\right.\end{array}\right.\\ \mid\ [1]\\ C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[4]N{=}N{-}C_{10}H_5\left\{\begin{array}{l}SO_3Na\\ NH_2\end{array}\right.\\ [3]CH_3\end{array}\right.\end{array},$$

wird nach Patent Nr. 41 761 durch Kombination von 1 Mol. Tetrazoditolylchlorid mit 1 Mol. Methyl-β-naphtylamin-δ-sulfosäure und 1 Mol. β-Naphtylamin-δ-sulfosäure dargestellt. Der von E. Hassenkamp und C. Duisberg zuerst hergestellte Farbstoff kommt als ein rothbraunes Pulver in den Handel, welches in Wasser mit kirschrother Farbe löslich ist. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung

fällt ein rothvioletter Niederschlag aus. Verdünnte Essigsäure bewirkt keine Veränderung der Lösung. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; beim Verdünnen mit Wasser fällt ein rothvioletter Niederschlag aus. Der Farbstoff färbt Baumwolle im Seifenbade bläulichroth.

H. Farbstoffe aus Halogenderivaten des Benzidins.

P. A. E. 1843.

Das Verfahren der später zurückgezogenen Anmeldung ist bereits S. 126 mitgetheilt worden.

I. Farbstoffe aus Thiobenzidin und Thiotolidin.

D. R.-P. 38795.

Die Farbstoffe aus Thiobenzidin und Thiotolidin haben keine technische Bedeutung.

Die Patentbeschreibung des D. R.-P. Nr. 38795 lautet wie folgt: Erhitzt man ein Molekül Benzidin oder aus Orthonitrotoluol dargestelltes Orthotolidin mit einem Molekül Schwefel auf 180 bis 200⁰, so findet unter Entweichen von Schwefelwasserstoff die Bildung geschwefelter Produkte statt, welche wir Thiobenzidin, bezw. Thiotolidin nennen. Nach beendigter Schwefelwasserstoffentwickelung kocht man die Reaktionsmasse so lange mit verdünnter Salzsäure aus, als noch etwas in Lösung geht, und filtrirt dann von geringen Mengen zurückbleibenden Harzes ab. Das Filtrat wird mit Wasser stark verdünnt, aufgekocht, mit Ammoniak neutralisirt und kochend heiss abfiltrirt, wodurch das nahezu unlösliche Thiobenzidin oder Thiotolidin von etwa noch vorhandenem Benzidin oder Tolidin befreit wird.

Thiobenzidin und Thiotolidin sind gelbe Harze, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leichter löslich sind; krystallisirt haben wir die Körper bisher nicht erhalten können. In verdünnter Salzsäure lösen sich Thiobenzidin und Thiotolidin leicht, fallen aber auf Zusatz von viel Salzsäure wieder aus; die schwefelsauren Salze lösen sich in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht auf. Was die chemische Zusammensetzung anbetrifft, so scheint es nach der Analyse wahrscheinlich, dass zwei Moleküle Benzidin oder Tolidin mit einem Atom Schwefel verbunden sind, die Konstitution der Verbindung demgemäss jener des von Merz und Weith entdeckten Thioanilins analog ist.

Lässt man auf die stark angesäuerten Lösungen der neuen Schwefelverbindungen salpetrige Säure einwirken, so findet die Umwandlung in deren Diazoverbindungen statt. Die Diazoverbindungen lassen sich nach den allgemein bekannten Methoden mit Naphtylamin- und Naphtolsulfosäuren kombiniren und liefern dann Azofarbstoffe, von welchen indessen nur die mittelst der Naphtylaminmonosulfosäuren zu erhaltenden technischen Werth besitzen dürften.

Da die Darstellung der Azofarbstoffe aus Thiobenzidin und Thiotolidin ganz in derselben Weise vorgenommen wird und keinerlei Schwierigkeiten bereitet, so beschränken wir uns auf die Beschreibung dieses Beispiels: 50 kg Thiobenzidin werden mit 120 kg gewöhnlicher Salzsäure gelöst, mit Wasser verdünnt, durch Eis auf 0° abgekühlt und durch Zusatz von 35 kg salpetrigsaurem Natron diazotirt. Nach mehrstündigem Stehen setzt man 60 kg essigsaures Natron zu, vermischt tüchtig und giebt diese Lösung zu einer solchen von 122 kg naphthionsauren Natrons. Nach und nach tritt Farbstoffbildung ein, welche nach ca. zweitägigem Stehen beendigt ist. Der Farbstoff wird durch Zusatz von Kochsalz vollständig ausgefällt, abfiltrirt und durch Umlösen gereinigt. Er färbt Baumwolle im alkalischen Bade blaustichig roth; zum Färben von Wolle ist er nicht geeignet.

Die Darstellung der Azofarbstoffe aus dem diazotirten Thioorthotolidin geschieht genau in der gleichen Weise wie aus Thiobenzidin. Die mit Thioorthotolidin und Naphtylaminmonosulfosäuren zu erhaltenden Farbstoffe unterscheiden sich von den mittelst Thiobenzidin dargestellten durch blauere Nüance und grössere Löslichkeit. Brauchbare, Baumwolle im alkalischen Bade schön roth färbende Produkte erhalten wir insbesondere durch Einwirkung des Diazothiotolidins auf die β-Naphtylaminmonosulfosäuren II. und III. (Patent Nr. 29084).

Die mit Naphtolsulfosäuren entstehenden Azoverbindungen färben Baumwolle nicht und geben auf Wolle im sauren Bade schmutzig violette Farben, so dass, wie oben bemerkt, eine solche Verwendung ausgeschlossen zu sein scheint.

Im Allgemeinen sind die aus Thiobenzidin, bezw. Thiotolidin und Naphtylaminmonosulfosäuren entstehenden Farbstoffe leichter löslich, als die aus Benzidin und Tolidin erhaltenen.

K. Farbstoffe aus Benzidinsulfonen und Benzidinsulfosäuren.

Patente: D. R.-P. 27954,
D. R.-P. 29957,
D. R.-P. 33088,
D. R.-P. 38664,
D. R.-P. 43100.

Der Inhalt der Patente Nr. 27954 und Nr. 33088 ist bereits Bd. I, S. 511 und 512 und Bd. II, S. 90 und 100 mitgetheilt worden.

Das Patent Nr. 29957 (vergl. S. 94) ist erloschen. Die nach demselben dargestellten Farbstoffe sind zum Färben von Baumwolle nicht geeignet.

Inhalt und Patentansprüche des Patentes Nr. 38664 vergl. S. 106.

Die Patentbeschreibung desselben lautet folgendermaassen: Erhitzt man Benzidin mit rauchender Schwefelsäure auf Temperaturen über 170° C., so erhält man vier verschiedene Benzidinsulfosäuren, deren Darstellung und

Trennung im Patent Nr. 27 954 beschrieben worden sind. An Stelle der rauchenden Schwefelsäure kann man auch die Pyroschwefelsäure, das Schwefelsäureanhydrid oder das Monochlorhydrin oder Gemenge dieser Stoffe mit 66procentiger Schwefelsäure benutzen.

Wir haben nun gefunden, dass beim Erhitzen von Benzidin oder einem seiner Salze mit Schwefelsäure auf ca. 170° C. ausser den im Patent Nr. 27 954 beschriebenen Sulfosäuren noch eine fünfte Sulfosäure, die Benzidinmonosulfosäure, entsteht, die sich in Alkalien leicht löst und von den höher sulfirten Benzidinsulfosäuren sich sehr wesentlich dadurch unterscheidet, dass sie sich in starken mineralischen Säuren unter Bildung von Salzen auflöst, welche beim Behandeln mit Wasser wieder zersetzt werden, dass ihre Tetrazoverbindung im Gegensatz zu derjenigen der Benzidindisulfosäure in Wasser leicht löslich ist, und dass sie aus ihren Salzen durch Essigsäure abgeschieden wird. Die Menge ist bedingt durch die Stärke der Säure, Höhe der Temperatur und Dauer der Einwirkung.

Wendet man an Stelle von rauchender Schwefelsäure monohydratische oder 66procentige Schwefelsäure an, so entsteht fast ausschliesslich diese Monosulfosäure. Als bestes Darstellungsverfahren empfiehlt sich daher Folgendes: Ein Theil Benzidin oder zweckmässiger schwefelsaures Benzidin wird in zwei Theile monohydratische Schwefelsäure eingetragen und ca. $1^1/_2$ Stunden auf 170° C. erhitzt. Die dadurch erhaltene Schmelze giesst man in Wasser, filtrirt die sich abscheidende Sulfosäure ab, löst den Rückstand in einem Alkali, filtrirt abermals, um etwa unverändertes Benzidin zu entfernen, und scheidet aus dem Filtrat die Benzidinmonosulfosäure mit einer Säure ab.

Haben sich bei der Sulfirung die Tri- oder Tetrasulfosäuren gebildet, welche durch zu lange Einwirkung der Schwefelsäure entstehen, so scheidet man aus der alkalischen Lösung des Sulfosäuregemenges die Monosulfosäure mit Essigsäure ab.

Man erhält die Benzidinmonosulfosäure als einen weissen, kleinkrystallinischen Niederschlag, der selbst in kochendem Wasser nur äusserst schwer löslich und in Alkohol und Aether so gut wie unlöslich ist, sich aber in Alkalien leicht auflöst. Ihre in Wasser leicht lösliche Tetrazoverbindung bildet mit Phenolen, Amiden, deren Sulfosäuren, Karbonsäuren und Substitutionsprodukten eine grosse Zahl neuer Azofarbstoffe, welche in Löslichkeit und Farbennüance zwischen den entsprechenden Farbstoffen des Tetrazodiphenyls und der Tetrazodiphenyldisulfosäure liegen. Während der Farbstoff aus Tetrazodiphenyl und Betanaphtylaminmonosulfosäure in Wasser unlöslich, der entsprechende Farbstoff aus Tetrazodiphenyldisulfosäure aber so leicht löslich ist, dass er zur Baumwollfärberei nicht mehr geeignet erscheint, löst sich der entsprechende Farbkörper der Monosulfosäure in Wasser leicht auf und färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade prachtvoll bläulichroth. Im Allgemeinen sind die Farbstoffe dieser Sulfosäure, soweit sie durch Kombination mit Amiden hergestellt sind, blauer, soweit sie mit Phenolen erhalten sind, gelber als diejenigen des Tetrazodiphenyls, aber nicht so blau, bezw. gelb als diejenigen der Disulfosäure.

Durch Einwirkung von Tetrazodiphenylmonosulfosäure auf Anilin, Toluidin, Xylidin, Kumidin oder deren Mono- und -Disulfosäuren erhält man gelbe, auf Phenol, Resorcin, α- und β-Naphtol oder deren Mono- und -Disulfosäuren, sowie auf deren Karbonsäuren rothe bis violette, auf α- und β-Naphtylamin und deren Mono- und -Disulfosäuren sehr schöne blaurothe, auf die mono- oder dialkylirten Verbindungen der Amide oder Phenole aber prachtvoll intensiv gelbrothe bis blaurothe Farbstoffe.

Die Darstellung dieser Farbstoffe erfolgt durch Einwirkung von 1 Mol. Tetrazodiphenylmonosulfosäure auf 2 Mol. Phenol oder Phenolsulfosäure, Amid oder Amidsulfosäure. Doch lässt sich die Zahl der hierdurch ermöglichten Kombinationen noch bedeutend vermehren durch Zusammenbringen von 1 Mol. Tetrazodiphenylmonosulfosäure mit 1 Mol. Phenol u. s. w. in organisch saurer Lösung und Einwirkung des hierdurch gebildeten Zwischenprodukts auf 1 Mol. eines anderen Phenols, Amids oder deren Sulfosäuren, Karbonsäuren und Substitutionsprodukte.

Als Beispiele der Farbstoffbildung mögen folgende dienen:

I. 10 kg Benzidinmonosulfosäure werden in 20 kg Wasser suspendirt, mit 12 kg Salzsäure von 21° B. versetzt und darauf mit einer Lösung von 5,5 kg Natriumnitrit in der doppelten Menge Wasser diazotirt. Die so erhaltene gelbrothe Lösung der Tetrazoverbindung lässt man darauf langsam zu 20 kg in Wasser suspendirter β-Naphtylamin-β-monosulfosäure (erhalten durch Sulfiren von β-Naphtylamin nach der Neville-Winther'schen Methode) einlaufen und setzt so viel essigsaures Natron (ca. 40 kg) hinzu, bis der entsprechende braune Niederschlag auf dem Papier keinen Auslauf mehr zeigt. Nach ca. 24stündigem Stehen wird der jetzt roth gefärbte Niederschlag abfiltrirt, durch Soda oder Natron in sein Natronsalz verwandelt und darauf getrocknet. Man erhält so ein schönes, rothes Pulver, das sich in Wasser sehr leicht mit prachtvoll blutrother Farbe löst und rohe Baumwolle im alkalischen, kochenden Bade sehr schön roth, wie Alizarin, färbt und wenig empfindlich gegen Säure ist.

II. Einen besser ziehenden rothen Farbstoff, der noch blauer als der unter I. beschriebene Farbstoff ist, erhält man durch Einwirkung von 1 Mol. der nach I. gebildeten Tetrazoverbindung auf 1 Mol. β-Naphtylamin und darauf auf 1 Mol. β-Naphtylaminsulfosäure. Die Tetrazoverbindung von 10 kg Benzidinmonosulfosäure lässt man langsam in eine wässerige Lösung von 6,5 kg salzsaurem β-Naphtylamin und 15 kg essigsaurem Natron einlaufen und giebt nach kurzem Stehen eine wässerige Lösung von 10 kg β-naphtylaminmonosulfosaurem Natron hinzu. Der anfänglich schwarze Niederschlag färbt sich allmählich braunroth und wird durch Hinzufügung von Natronlauge prachtvoll blauroth gefärbt. Man filtrirt ab und trocknet.

D. R.-P. Nr. 43100 vom 19. Oktober 1886 ab. — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. — Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus der Tetrazodiphenylorthodisulfosäure.

Durch Reduktion der m-Nitrobenzolsulfosäure mit Zinkstaub in alkalischer Lösung erhält man die m-Hydrazobenzoldisulfosäure, welche durch Behandeln mit Salzsäure eine molekulare Umlagerung erfährt und dabei in eine Disulfosäure des Benzidins verwandelt wird:

$$C_6H_4\begin{cases}[3]SO_3H\\ [1]NH\end{cases} \qquad\qquad C_6H_3\begin{cases}[4]NH_2\\ [2]SO_3H\end{cases}$$
$$\quad | \qquad \text{liefert} \qquad | \,[1]$$
$$C_6H_4\begin{cases}[1]NH\\ [3]SO_3H\end{cases} \qquad\qquad C_6H_3\begin{cases}[2]SO_3H\\ [4]NH_2\end{cases}$$

(Hydrazobenzoldisulfosäure) (Benzidin-o-disulfosäure)

Die so erhaltene Amidosäure lässt sich mit salpetriger Säure in eine Tetrazoverbindung überführen, welche sich mit Phenolen, Aminen oder deren Sulfosäuren oder Karbonsäuren zu Azofarbstoffen kombinirt. Lässt man von den letzteren Komponenten nur 1 Mol. auf 1 Mol. der Tetrazoverbindung einwirken, so erhält man Zwischenprodukte, welche mit 1 Mol. eines anderen Amins, Phenols oder deren Sulfosäuren oder Karbonsäuren gemischte Azofarbstoffe liefern. Die so erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich dadurch von den isomeren, aus der Benzidindisulfosäure von Griess erhaltenen aus, dass sie Wolle in saurem Bade in klaren Nüancen färben, im alkalischen Seifenbade von Baumwolle jedoch nicht aufgenommen werden. Dagegen färben die Farbstoffe aus der Griess'schen Säure Wolle in saurem und Baumwolle in alkalischem Bade an. Sie besitzen aber keinen Werth, weil die Griess'sche Säure schwerer darstellbar ist und die daraus gewonnenen Farbstoffe technisch unbrauchbar sind.

Zur Erläuterung des Verfahrens mögen folgende Beispiele angeführt sein:

1. Farbstoff aus Benzidindisulfosäure und β-Naphtol. 34,4 kg Benzidindisulfosäure werden in 300 kg Wasser suspendirt, mit 22 Liter Salzsäure versetzt und durch Einlaufenlassen einer Lösung von 13,8 kg Natriumnitrit in 260 kg Wasser in die Tetrazoverbindung umgewandelt. Letztere lässt man in eine Lösung von 28,8 kg Naphtol in Natronlauge einfliessen und fällt den Farbstoff mit Kochsalz aus. Letzterer färbt Wolle gelbroth. Der entsprechende Farbstoff aus der Säure von Griess färbt Wolle rothviolett.

2. Farbstoff aus Benzidindisulfosäure und α-Naphtolsulfosäure. Ersetzt man in dem soeben angeführten Beispiel die angegebene Menge β-Naphtol durch 49,2 kg Natronsalz derjenigen α-Naphtolmonosulfosäure, welche man durch Kochen der α-Diazonaphtalinsulfosäure mit Wasser erhält, so entsteht ein Farbstoff, welcher Wolle schön blauroth färbt. Der isomere aus der Säure von Griess erhaltene Farbstoff färbt Wolle rothviolett.

3. Farbstoff aus Benzidindisulfosäure und Diphenylamin. Ein Farbstoff, welcher Wolle gelb färbt, wird erhalten, wenn man die Tetrazodiphenyldisulfosäure auf eine alkoholische Lösung von Diphenylamin reagiren lässt. Man bedient sich zur Darstellung der Tetrazodiphenyldisulfosäure derselben Methode, welche bereits oben angegeben wurde. Geht man wie in Beispiel 1 von 34,4 kg Benzidindisulfosäure aus, so kommen 33,8 kg Diphenylamin zur Verwendung.

Der Farbstoff aus der Griess'schen Säure färbt Wolle gelbbraun.

4. Farbstoff aus Benzidindisulfosäure und α-Naphtylamin. Zur Bereitung dieses Farbstoffs löst man 28,6 kg α-Naphtylamin in verdünnter Salzsäure auf und lässt auf diese Lösung die aus 34,4 kg Benzidindisulfosäure erhaltene Tetrazoverbindung einwirken. Der Farbstoff färbt Wolle rothbraun. Der isomere Farbstoff aus der Griess'schen Säure färbt Wolle schmutzig roth.

5. Farbstoff aus Benzidindisulfosäure und α-Naphtylaminsulfosäure. Ersetzt man im Beispiel 4 die angegebene Menge α-Naphtylamin durch 63,4 kg krystallisirtes naphtylaminsulfosaures Natron.

so erhält man einen Farbstoff, welcher zum Färben von Wolle dienen kann. Die damit erhaltene Nüance ist gelbbraun. Der aus der Griess'schen Säure gewonnene Farbstoff färbt Wolle schmutzig roth.

6. Farbstoff aus Benzidindisulfosäure, β-Naphtylamin und β-Naphtylaminmonosulfosäure (P. R. Nr. 22547). Lässt man die aus 34,4 kg Benzidindisulfosäure bereitete Tetrazoverbindung auf eine Lösung von 14,3 kg β-Naphtylamin in verdünnter Salzsäure einwirken, so entsteht ein Zwischenprodukt, welches bei der Kombination mit 22,3 kg β-Naphtylaminsulfosäure in alkalischer Lösung einen Farbstoff bildet, welcher Wolle braungelb färbt. Der entsprechende Farbstoff aus der Griess'schen Säure färbt Wolle schmutzig roth.

Benzidinroth:
$$\begin{array}{l} C_6H_3\begin{cases} SO_3Na \\ N{=}N.C_{10}H_5\begin{cases} NH_2 \\ SO_3Na \end{cases} \end{cases} \\ | \\ C_6H_3\begin{cases} N{=}N.C_{10}H_5\begin{cases} SO_3Na \\ NH_2 \end{cases} \\ SO_3Na \end{cases} \end{array}$$

entsteht nach dem Patent Nr. 27954 durch Einwirkung von Tetrazodiphenylsulfosäure auf Naphthionsäure. Der von P. Griess 1833 dargestellte Farbstoff färbt Baumwolle nur schwach roth.

Rosazurin BB:
$$\begin{array}{l} C_6H_3{-}N{=}N.C_{10}H_5(NH_2)SO_3Na \\ | \quad >SO_2 \\ C_6H_3{-}N{=}N.C_{10}H_5(NH_2)SO_3Na \end{array},$$

wurde 1885 von C. Duisberg durch Einwirkung von Tetrazodiphenylsulfonchlorid auf Naphthionsäure dargestellt.

Darstellung. Nach Patent Nr. 33088 verfährt man in folgender Weise.

10 kg Benzidinsulfon werden in heisser verdünnter Salzsäure gelöst und die erkaltete Lösung mit einer Lösung von 5,6 kg salpetrigsaurem Natron in 12 kg Wasser diazotirt. Die so erhaltene Diazoverbindung wird darauf zu 18 kg in Wasser suspendirter Naphthionsäure hinzugegeben und so viel essigsaures Natron hinzugefügt, bis der Farbstoff sich vollkommen gebildet hat. Man erhält so einen Farbstoff, welcher ungebeizte Baumwolle in kochendem Seifenbade blauviolett färbt.

L. Farbstoffe aus Benzidinkarbonsäuren.

D. R.-P. 41819,
D. R.-P. 43524,
P. A. P. 3099,
P. A. P. 3338,
P. A. P. 3201.

Das Patent Nr. 41819 der Leipziger Anilinfabrik Beyer und Kegel, welches bereits S. 118 unter P. A. P. 3052 erwähnt

wurde, beschreibt ein Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Tetrazodiphenyldikarbonsäure (Diamidodiphensäure), sowie deren Methyl- und Aethyläther.

Die Patentbeschreibung des vom 5. Oktober 1886 ab datirenden Patentes lautet folgendermaassen:

Die Erfindung bezweckt die technische Verwerthung des bisher unbenutzt gebliebenen Phenanthrens. Das Phenanthren geht in Folge seiner Constitution

$$\begin{array}{l} C_6H_4-CH \\ | \qquad \| \\ C_6H_4-CH \end{array}$$

mit Leichtigkeit in Benzidinabkömmlinge über. Die hierbei in Betracht kommenden Körper sind die α- und β-Derivate der Metadiamidodiphensäure

$$\begin{array}{l} C_6H_3<^{NH_2}_{COOH} \\ | \\ C_6H_3<^{COOH}_{NH_2} \end{array}$$

und deren Aether.

Die Trennung der α- und β-Derivate wurde unterlassen. Obige Körper lassen sich mit Leichtigkeit diazotiren und darnach mit Aminen und Phenolen in bekannter Weise zu brauchbaren Azofarben vereinigen. Die Darstellungsweise der Metadiamidodiphensäure ist bekannt und verweise ich auf die bezügliche Literatur. (Schultz und Anschütz, Ann. 196, S. 1 ff.; Gräbe, Ann. 167, S. 144; Struve, Ber. 10, 75; Hummel, Ann. 193, 133; Schultz, Ann. 203, 95.)

Bisher wurde mit Erfolg die von Schultz, Ann. 196, S. 1 ff. beschriebene Methode angewandt:

$$1.\ \begin{array}{l} C_6H_4-CH \\ | \qquad \| \\ C_6H_4-CH \end{array} \qquad 2.\ \begin{array}{l} C_6H_4CO \\ | \qquad | \\ C_6H_4CO \end{array} \qquad 3.\ \begin{array}{l} C_6H_3<^{NO_2}_{CO} \\ | \qquad \| \\ C_6H_3<^{CO}_{NO_2} \end{array}$$

(Phenanthren) (Phenanthrenchinon) (Dinitrophenanthrenchinon)

$$4.\ \begin{array}{l} C_6H_3<^{NO_2}_{COOH} \\ | \\ C_6H_3<^{COOH}_{NO_2} \end{array} \qquad 5.\ \begin{array}{l} C_6H_3<^{NH_2}_{COOH} \\ | \\ C_6H_3<^{COOH}_{NH_2} \end{array}$$

(Dinitrodiphensäure) (Diamidodiphensäure)

dass die von Griess, Ber. 7, 1509 bis 1512 und Beilstein, II, p. 1560 beschriebene Methode, betreffend die Ueberführung der Metanitrobenzoësäure in Metadiamidodiphensäure im Sinne der Benzidinbildung aus Nitrobenzol zu gleichem Ziele führt, ist selbstverständlich. Die auf diese oder andere Weise erhaltene Metadiamidodiphensäure kann nach bekannten Methoden diazotirt und mit Aminen und Phenolen zu Azofarben gekuppelt werden. Von technischer Wichtigkeit erscheinen folgende Kuppelungen: Tetrazodiphenyldikarbonsäure und deren Methyl- und Aethyläther mit:

a) α- und β-Naphtylamin } unlösliche Verbindungen, die durch Sulfiren
b) α- und β-Naphtol } wasserlöslich gemacht werden können.

c) β-Naphtol-α-monosulfosäure entsteht ein Wolle röthlichorange färbender Farbstoff.

d) β-Naphtol-β-monosulfosäure entsteht ebenfalls ein Orange, aber blaustichiger als das vorhergehende.

e) G-Salzdisulfosäure (-γ-disulfosäure) entsteht ein gelbstichiges Scharlach. Während diese Farbe aus der freien Tetrazodikarbonsäure in alkalischer Lösung sich nicht aussalzen lässt, sondern nur in saurer, fallen die Farbstoffe, aus den Aethern erzeugt, gewöhnlich schon beim Kuppeln zum grössten Theile aus. Vollkommen jedoch durch geringe Mengen Salzwasser. Diese Farbe dient somit zur Erkennung und Charakterisirung der freien Tetrazodikarbonsäure und deren Aether.

f) R-Salzdisulfosäure entsteht ein blaustichiges Scharlach.

g) Naphthionsäure entsteht ein dem Kongoroth ähnlicher Farbstoff, nur etwas gelbstichiger, der Baumwolle im alkalischen Bade färbt.

h) β-Naphtylaminsulfosäure entstehen rothorange Farbstoffe, die ebenfalls Baumwolle im alkalischen Bade färben.

i) α-Naphtol-α-monosulfosäure entsteht ein karmoisinähnlicher Farbstoff.

k) α-Naphtol-α-monosulfosäure und Naphthionsäure entsteht ein, Wolle im essigsauren Bade bordeaux färbender Farbstoff, Baumwolle dagegen im alkalischen Bade violett färbend.

l) Diphenylamin und Homologe entsteht ein, Baumwolle im alkalischen Bade gelb färbender Farbstoff.

Die Kuppelungen mit Naphtol und deren Sulfosäuren werden in alkalischer Lösung, die mit Naphtylaminsulfosäuren in essigsaurer Lösung vollzogen.

Beispiele.

1. 10 kg Metadiamidodiphensäure werden in 100 kg Wasser angerührt und durch Zusatz von 4 kg Salzsäure (33 Proc.) gelöst; darauf lässt man langsam eine Lösung von 2,6 kg Nitrit unter Rühren einlaufen, wobei die Temperatur auf ca. 5° durch Eiszusatz gehalten wird. Nach einigem Stehen lässt man die so erhaltene Tetrazodiphenyldikarbonsäure in eine Lösung von 14 kg β-naphtoldisulfosaurem Natron (R-Salz) in 100 kg Wasser und 3 kg Ammoniak (10 Proc.) einlaufen. Der so gebildete Farbstoff wird nach einiger Zeit ausgesalzen und eventuell unter Zusatz von etwas Natronlauge umgelöst.

2. 10 kg Diamidodiphensäure werden wie oben diazotirt und in eine Lösung von 10 kg naphthionsaurem Natron und 2 kg essigsaurem Natron in 200 kg Wasser einlaufen gelassen. Nach 24stündigem Stehen wird die Farbstoffsäure abfiltrirt, von neuem in Wasser angerührt, unter Zusatz von Ammoniak gelöst und ausgesalzen.

3. 10 kg Diamidodiphensäure werden in 10 kg Wasser unter Zusatz von 4 kg Salzsäure gelöst und wie oben angegeben mit der Maassnahme, dass von aussen gekühlt wird, diazotirt. Nach einigem Stehen scheidet sich die Tetrazoverbindung nahezu vollkommen aus. Dieselbe wird abfiltrirt und in etwas kaltem Spiritus angerührt und darnach in eine Lösung von 6,4 kg Diphenylamin in der 20fachen Menge Spiritus und der 7fachen Menge Salzsäure langsam eingetragen. Die Reaktion ist ziemlich heftig, und muss durch Kühlung von aussen dafür gesorgt werden, dass die Temperatur nicht über 10° steigt. Nach zwölfstündigem Stehen wird die Farbstoffsäure abfiltrirt und durch Kochen mit viel Wasser unter Zusatz von Ammoniak gelöst, eventuell filtrirt und darnach ausgesalzen. Der Farbstoff ist nur für Baumwolle zu verwenden, kann aber durch Sulfiren wasserlöslicher und für Wolle brauchbar gemacht werden.

4. Ersetzt man die in den vorigen Beispielen zur Anwendung gekommene Metadiamidodiphensäure durch die äquivalente Menge salzsauren Methyl-

oder Aethyläthers, so erhält man in der Nüance ähnliche Farben, die sich aber namentlich durch ihre grössere Schwerlöslichkeit, Nichtveränderlichkeit durch Essigsäure und grössere Echtheit, namentlich auf Baumwolle, von den Farben der freien Säure (Beispiel 1 bis 3) vortheilhaft unterscheiden.

Darstellung der Diamidodiphensäureäther. Um zu den Aethern der Metadiamidodiphensäure zu gelangen, kann man

1. die Säure selbst nach bekannten Methoden ätherificiren;
2. die gleichen Körper werden erhalten, wenn man den nach Schultz oder sonst einer bekannten Methode (!) erhaltenen Dinitrodiphensäureäther reducirt.

Ebenso kann man die Diphensäure nach Hummel, Ann. 193, 133 ätherificiren. Der Aether wird nitrirt und darnach wie oben sub 2 reducirt.

Beispiele.

1. Fein geriebene Metadiamidodiphensäure oder salzsaures Salz werden in Methylalkohol suspendirt und trockenes salzsaures Gas eingeleitet. Es tritt Lösung ein und Erwärmung. Nach der Sättigung destillirt man den grössten Theil des Methylalkohols ab und giesst die Masse in Wasser. Nach einigem Stehen werden die in Salzsäure unlöslichen Produkte abfiltrirt und ausgewaschen. Dieselben sind auch in Soda und Ammoniak unlöslich und lassen sich nicht diazotiren. Wahrscheinlich sind es Produkte, welche nicht allein durch Aetherificirung der COOH-Gruppe, sondern durch weiteren Eintritt der CH_3-Gruppe in die NH_2-Gruppe entstanden sind. Das salzsaure Filtrat enthält die salzsauren Salze der Metadiamidodiphensäure und deren Methyläther. Man verdampft die Lösung beinahe zur Trockne und versetzt die koncentrirte Lösung mit Ammoniak. Während die Metadiamidodiphensäure als Ammoniaksalz in Lösung bleibt, fällt der Methyläther in Form kleiner Oeltröpfchen aus, die sich nach einigem Stehen zu einer dicken harzigen Masse zusammenballen. Man giesst die klare Lösung ab und wäscht den Rückstand mit etwas Wasser aus. Derselbe ist leicht in Alkohol und Salzsäure löslich. Auf Zusatz von Aether fällt der Methyläther in Form einer weissen harzigen Masse aus. Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes wird durch Zusatz von Salzsäure gefällt, wobei sich das salzsaure Salz krystallinisch abscheidet.

2. Der nach der Methode von Schultz erhaltene Aethyläther der Dinitrodiphensäure, der in reinem Zustand eine hellgelbe, aus Alkohol in ziemlich grossen Krystallen zu erhaltene, bei 158 bis 160^0 schmelzende Masse darstellt, wurde in Alkohol suspendirt und bis zur Lösung erwärmt. Man versetzt darauf die Lösung mit ca. $\frac{1}{4}$ des Volumens koncentrirten Ammoniaks und leitet unter Erwärmen Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Die Masse hat sich durch gelösten Schwefel hellgelb gefärbt. Man destillirt jetzt den Alkohol bis auf ein geringes Volumen ab und filtrirt von dem ausgeschiedenen Schwefel ab. Nach dem Verdampfen des Restes Alkohol scheidet sich der Aethyläther wie der Methyläther als gelbharzige Masse ab. Man verdünnt jetzt mit Wasser, fügt etwas Salzsäure hinzu und erwärmt einige Zeit. Wird jetzt vom zusammengeballten Schwefel abfiltrirt, so scheidet sich das salzsaure Salz des Aethyläthers beim Erkalten als krystallinische Masse ab. Die Eigenschaften des Aethyl- gleichen denen des Methyläthers, nur scheint ersterer in seinen Verbindungen schwerer löslich als der letztere.

3. Die Aether der Dinitrodiphensäure können auch dadurch erhalten werden, dass man die nach Hummel, Ann. 193, erhaltenen Aether der Diphensäure nitrirt. Wird z. B. der nach Hummel erhaltene Aethyläther mit der vierfachen Menge koncentrirter Salpetersäure bis zur Lösung erwärmt, so wird nach dem Eingiessen in Wasser und dem späteren Umkrystallisiren des Nitroäthers dieselbe Substanz, nämlich der Aethyläther der Dinitrodiphensäure als hellgelbe, bei 158 bis 160° schmelzende Masse erhalten, die nach Beispiel 2 weiter reducirt werden kann.

Patentansprüche.

1. Kombination der Tetrazodiphenyldikarbonsäure, sowie deren Methyl- und Aethyläther mit:
   a) α- und β-Naphtylamin,
   b) α- und β-Naphtylaminmonosulfosäuren,
   c) α- und β-Naphtol,
   d) α- und β-Naphtolmonosulfosäuren,
   e) β-Naphtoldisulfosäuren (R- und G-Salz),
   f) Diphenylamin.
2. Löslichmachen der unlöslichen Farbstoffe durch Sulfiren.

P. A. P. 3099.

Diese bereits versagte Patentanmeldung von Paul[1]) beanspruchte die Darstellung von Metaazobenzoësäureäther aus Metaazobenzoësäure, Alkohol und Schwefelsäure und Ueberführung dieses Aethers durch Zinn und Salzsäure oder alkoholisches Schwefelammonium in den Aether der Diamidodiphensäure.

D. R.-P. 43524.

Das der Badischen Anilin- und Sodafabrik patentirte Verfahren[2]) besteht in der Darstellung von rothen, violetten und blauen Azofarbstoffen, welche in der Weise erhalten werden, dass man die aus der Orthodiamidodiphensäure[3]):

$$\begin{array}{l} C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [4] NH_2 \\ [3] CO.OH \end{array} \right. \\ \;|[1] \\ C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [3] CO.OH \\ [4] NH_2 \end{array} \right. \end{array}$$

dargestellte Tetrazoverbindung mit 2 Mol. α- oder β-Naphtylamin, β-Naphtylamin-γ-sulfosäure, β-Naphtylamin-β-sulfosäure, α-Naphtol-α-monosulfosäure oder Schäffer's β-Naphtolsulfosäure kombinirt (vergl. S. 259).

Ueber die Patentanmeldungen P. 3201 und P. 3338, vergl. Patentblatt 1888, Nr. 8.

---

[1]) Monit. 1887, 1225. — [2]) Monit. 1888, 331. — [3]) Vergl. Griess, Ber. 1874, 7, 1612.

M. Farbstoffe aus Aethern der Oxybenzidine (Dianisidinen).

Patente: D. R.-P. 38802,
D. R.-P. 40247 (1. Zusatz zu Nr. 38802),
D. R.-P. 42006,
D. R.-P. 43204 (3. Zusatz zu Nr. 41761),
P. A. F. 3216 (2. Zusatz zu Nr. 38802),
P. A. F. 3274 (3. Zusatz zu Nr. 38802).

D. R.-P. Nr. 38802 vom 19. November 1885. — Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld. — Verfahren zur Darstellung neuer gelber, rother und blauer Azofarbstoffe aus den Tetrazoverbindungen von Diamidodiphenoläthern und Phenolen oder Aminen.

Durch Ueberführung von Dianisidinen, worunter wir die Aether der Diamidodiphenole und der Diamidodikresole verstehen, in ihre Tetrazoverbindungen und Einwirkung derselben auf Phenole, Naphtole, Amide, deren Sulfosäuren, Karbonsäuren und sonstige Substitutionsprodukte erhält man eine grosse Zahl neuer gelber, rother und blauer Azofarbstoffe von sehr blauem, bezw. grünem Ton, welche wie die Benzidin- und Tolidinfarbstoffe ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade färben.

Bis jetzt ist nur ein Dianisidin, das Diamidodiphenetol, bekannt, nämlich von Möhlau im Journal für praktische Chemie (2), 19, 381, und von Beilstein im Handbuch der organischen Chemie (1883), 1354 beschrieben.

Dieser Diamidodiphenoldiäthyläther wurde durch Umlagerung von Orthohydrazophenetol erhalten. Er stellt, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, kleine, weisse Blättchen dar, welche in Wasser unlöslich sind, sich in Säure aber unter Bildung der entsprechenden Salze als leicht löslich erweisen.

I. Unterwirft man die Methyl-, Propyl-, Butyl- und Amyläther des Nitrophenols der alkalischen Reduktion und behandelt die dadurch gebildeten Hydrazoverbindungen in derselben Weise wie Möhlau, so erhält man die entsprechenden Methyl-, Propyl-, Butyl- und Amyläther des Diamidodiphenols. Dieselben krystallisiren, wie das Diamidodiphenetol, in kleinen weissen Blättchen, unterscheiden sich durch ihren Schmelzpunkt, gleichen aber äusserlich und in vielen Eigenschaften dem beschriebenen Körper. Je kohlenstoffreicher jedoch der zur Anwendung gelangte Nitrophenoläther ist, um so schwieriger vollzieht sich die Umlagerung der Hydrazoverbindung zu einem Dianisidin. Am besten geeignet zur Darstellung ist daher der Nitrophenolmethyläther (Nitroanisol), welcher fast quantitativ das Dianisidin im engeren Sinne, den Diamidodiphenoldimethyläther, bildet.

Andere Folgen der Verwendung der kohlenstoffreichen Nitrophenoläther sind weiter unten, III. b) und c), bei der Farbstoffdarstellung angegeben.

II. Werden nun die so gebildeten Dianisidine in bekannter Weise diazotirt, so erhält man die in Wasser leicht löslichen Tetrazoverbindungen (Tetrazodiphenoläther), welche durch Einwirkung auf Phenole und Dioxyphenole gelb- bis blaurothe, nur in freiem Alkali lösliche, auf Phenolkarbonsäuren gelbe, auf Alpha- und Betanaphtol und deren Sulfosäuren, auf

Naphtolkarbonsäuren und deren Sulfosäuren violette bis blaue, auf Alpha- und Betanaphtylamin und deren Sulfosäuren sehr schöne gelbrothe bis tief blaurothe Farbstoffe liefern.

An Stelle der Phenole, Amide und deren Sulfo- und Karbonsäuren ergeben die anderen Substitutionsprodukte ähnliche Resultate.

Man stellt diese Farbstoffe am besten in der Weise dar, dass man bei der Kombination mit Phenolen, Naphtolen und deren Sulfo- und Karbonsäuren die Produkte in alkalischer, bei der Kombination mit Amiden, Alpha- und Betanaphtylamin und deren Sulfosäuren aber die Produkte in organisch saurer Lösung zusammenbringt. Doch lässt sich auch in umgekehrter Weise eine Farbstoffbildung erreichen.

III. Als Beispiele für die Farbstoffbildung mögen folgende dienen:

a) Einen röthlichgelben, ausserordentlich luft- und lichtechten Farbstoff, der in seinen Eigenschaften dem entsprechenden Benzidinfarbstoff, der im Handel unter dem Namen Chrysamin bekannt ist, ähnlich ist, erhält man durch Einwirkung von Tetrazodiphenoläther auf Oxybenzoësäuren.

Eine das Salz eines der genannten Diamidodiphenoläther enthaltende wässerige Lösung von bestimmtem Gehalt (man bestimmt durch Titration mit Natriumnitrit den Gehalt) wird unter Anwendung von überschüssiger Salzsäure und der berechneten Menge Natriumnitrit in der Kälte diazotirt. Die so gebildete, in Wasser leicht lösliche Tetrazoverbindung lässt man darauf langsam unter gutem Rühren in eine kalte, bis zum Schluss durch Natron alkalisch gehaltene Lösung von Salicylsäure oder eine der beiden anderen Oxybenzoësäuren einlaufen. Hat man z. B. zum Diazotiren der Diamidodiphenolätherlösung 10 kg Natriumnitrit verbraucht, so sind hierzu 20 kg Salicylsäure oder eine der beiden anderen Oxybenzoësäuren erforderlich.

Nach kurzem Stehen scheidet sich der Farbstoff als ein röthlichgelber Niederschlag ab, der abfiltrirt und entweder als solcher pastenförmig oder getrocknet als Pulver zum Färben verwendet werden kann.

b) Einen werthvollen, säure-, luft- und lichtechten blauen Farbstoff, der bedeutend grüner als das entsprechende aus Tolidin erhaltene und im Handel unter dem Namen „Azoblau" bekannte Produkt ist, erhält man durch Einwirkung von Tetrazodiphenoläther auf Alphanaphtolalphamonosulfosäure, gleichviel ob diese erzeugt ist durch Sulfiren von Alphanaphtol oder durch Zersetzen von Alphadiazonaphtalinsulfosäure oder in anderer Weise. Je kohlenstoffreicher das zur Anwendung gelangte Dianisidin ist, um so röther färbt der Farbstoff. Hiervon abgesehen, sind alle genannten Dianisidine von uns für diesen Zweck angewendet. Am schönsten erhält man den Farbstoff aus Diamidodiphenoldimethyläther in folgender Weise:

Die wie bei a) dargestellte Tetrazoverbindung des Dianisidins lässt man langsam in eine kalte, bis zum Schluss durch Soda alkalisch gehaltene Lösung von alphanaphtolmonosulfosaurem Natron einlaufen.

Hat man z. B. zum Diazotiren der Diamidodiphenolätherlösung 10 kg Natriumnitrit verbraucht, so sind hierzu 36 kg alphanaphtolmonosulfosaures Natron erforderlich. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich der Farbstoff als ein tiefblauer Niederschlag ab, dessen Fällung durch Kochsalz vollendet wird. Darauf filtrirt man den Niederschlag ab und trocknet ihn.

Man erhält so ein dunkelblaues, schwach bronzeglänzendes Pulver, das sich in Natronlauge mit rother, in koncentrirter Schwefelsäure mit tief indigoblauer Farbe löst und ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade schön wasch- und luftecht blau färbt.

Wendet man an Stelle von Alphanaphtolsulfosäuren die Betanaphtolmono- oder -disulfosäuren an, so erhält man mehr rothblaue Farbstoffe, von denen diejenigen der Betanaphtoldisulfosäuren mehr für Woll- als für Baumwollfärberei geeignet sind.

Mit der von Schäffer beschriebenen Betanaphtolbetamonosulfosäure bildet sich unter Verwendung von Tetrazodiphenoldimethyläther ein in Wasser unlöslicher, tiefblauer, zur Erkennung von Dianisidinen sehr charakteristischer Niederschlag.

c) Zur Darstellung eines sehr schönen blaurothen Farbstoffes wird die auf obige Weise erhaltene Tetrazoverbindung eines der genannten Diamidodiphenoläther zu einem Ueberschuss von in Wasser fein suspendirter Betanaphtylaminbetamonosulfosäure (gebildet z. B. durch Sulfiren von Betanaphtylamin nach dem Neville-Winther'schen Verfahren) einlaufen gelassen. Zu 10 kg verbrauchtem Natriumnitrit sind 37 kg Betanaphtylaminsulfosäure erforderlich. Darauf setzt man so viel eines organisch sauren Salzes, am besten essigsaures Natron, hinzu, bis alle Salzsäure gebunden ist und die Lösung stark nach Essigsäure riecht, lässt so lange stehen, bis der anfänglich dunkelbraune Niederschlag rothbraun geworden ist, neutralisirt mit Alkali, filtrirt den entstandenen Niederschlag ab und trocknet ihn vorsichtig. Derselbe pflegt meist beim Trocknen zu schmelzen. Man erhält so ein rothbraunes Pulver, das sich in heissem Wasser sehr leicht löst, durch Alkalien nicht verändert, durch koncentrirte Säure aber blau gefärbt wird und das rohe Baumwolle in alkalischem Bade prachtvoll bläulichroth, wie Safranin, aber klarer färbt.

Je kohlenstoffreicher der zur Anwendung gelangte Aether ist, um so gelber färbt dieser Farbstoff. Es sind aber alle genannten Dianisidine verwendbar. An Stelle von Betanaphtylaminsulfosäure kann man unter denselben Bedingungen die Alphanaphtylaminsulfosäuren verwenden. Man erhält dann Farbstoffe, welche Baumwolle ebenfalls schön blauroth färben, aber bedeutend säureempfindlicher als das oben beschriebene Produkt sind.

Die durch Einwirkung von Tetrazodiphenoläthern auf Alpha- und Betanaphtol, Alpha- und Betanaphtylamin, Alpha- und Betaoxynaphtoësäuren erhaltenen, in Wasser unlöslichen Farbstoffe lassen sich durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte sulfiren und dadurch wasserlöslich machen. Es genügt, einen Theil des trockenen Farbstoffes in 3 bis 4 Theile rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydrid unter Abkühlung einzurühren und einige Zeit in der Kälte in einem geschlossenen Gefäss stehen zu lassen.

Ist die Sulfurirung vollendet, so gewinnt man den Farbstoff in bekannter Weise.

d) Statt die durch Einwirkung von Tetrazodiphenoläther auf Alpha- und Betaoxynaphtoësäuren gebildeten, in Wasser unlöslichen Farbstoffe durch Behandeln mit rauchender Säure wasserlöslich zu machen, kann man auch so verfahren, dass man die Oxynaphtoësäuren zuvor durch Erhitzen derselben mit 2 bis 5 Theilen Schwefelsäure bis zu 150° C. sulfirt und auf die so gebildeten Sulfirungsprodukte jene Tetrazoverbindungen der Dianisidine wie auf Naphtolsulfosäure einwirken lässt. Auf diese Weise erhält man aus der sulfirten Alphaoxynaphtoësäure violette, aus der sulfirten Betaoxynaphtoësäure schöne grünblaue Farbstoffe, die ebenfalls ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade färben.

Die Patentansprüche vergl. S. 109.

D. R.-P. Nr. 40247 vom 9. Februar 1886. — **Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. — Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung neuer gelber, rother und blauer Azofarbstoffe aus den Tetrazoverbindungen von Diamidodiphenoläthern und Phenolen oder Aminen. 1. Zusatz zum Patent Nr. 38802.**

Wie im Hauptpatent beschrieben worden ist, erhält man eine grosse Zahl neuer Azofarbstoffe durch Einwirkung von Tetrazodiphenoläthern auf Phenole, Naphtole, Amide, deren Sulfosäuren und Karbonsäuren, wobei man stets 1 Mol. der Tetrazoverbindung auf 2 Mol. oder auf überschüssige Phenole etc. einwirken lässt.

Wir haben nun gefunden, dass sich durch Einwirkung von 1 Mol. Tetrazodiphenoläther auf 1 Mol. eines Phenols oder einer Phenolsulfosäure, eines Amids oder einer Amidosulfosäure Körper bilden, welche an sich noch keine färbenden Eigenschaften besitzen, bei der weiteren Einwirkung auf Phenole, Amide, deren Sulfosäuren und Karbonsäuren aber Farbstoffe zu bilden vermögen.

Lässt man so nach einander zweimal dasselbe Phenol oder dieselbe Phenolsulfosäure, dasselbe Amid oder dieselbe Amidosulfosäure auf das diazotirte „Dianisidin" einwirken, so erhält man jene im Hauptpatent beschriebenen Farbstoffe; wendet man aber bei der zweiten Einwirkung ein anderes Phenol, Amid etc. an, so entstehen neue Farbstoffe, welche wie die im Hauptpatent beschriebenen Farbstoffe die Eigenschaft zeigen, ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade zu färben.

Die Zahl der hierdurch ermöglichten Kombinationen ist natürlich eine sehr grosse; diese sind alle insofern von grossem Werthe, als sich dadurch Farbstoffe ergeben, welche, wie die im Hauptpatent beschriebenen Produkte, ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade färben und den mannigfaltigsten Nüancenwechsel (von Gelb durch Orange zu Roth, durch Braun zu Violett und Blau) zeigen.

Es würde eine unnöthige Wiederholung sein, wollten wir die Herstellung aller als technisch wichtig erkannten Farbstoffe hier einzeln beschreiben, und wir beschränken uns daher darauf, die typischen Reaktionen an Beispielen zu erläutern und zum Schluss diejenigen Substanzen aufzuzählen, welche ähnliche Resultate ergeben.

I. **Farbstoff aus Dianisidin, α-Naphtylaminsulfosäure und α-Naphtylamin.** Den Diamidodiphenoläther führt man in der im Hauptpatent beschriebenen Weise in seine Tetrazoverbindung über und lässt diese dann langsam in eine Lösung von essigsaurem Natron laufen, welche die für 1 Mol. genau berechnete Menge von α-Naphtylaminsulfosäure enthält. Hat man z. B. zum Diazotiren der Dianisidinlösung 10 kg Natriumnitrit verbraucht, so sind 16 kg Naphthionsäure und 32 kg essigsaures Natron erforderlich. Nach kurzem Stehen bildet sich ein brauner Niederschlag, der jenes oben erwähnte Zwischenprodukt darstellt. Fügt man nun zu dieser ersten Verbindung eine wässerige Lösung von salzsaurem α-Naphtylamin hinzu, lässt dann unter häufigem Umrühren ca. 24 Stunden stehen und neutralisirt mit einem Alkali, so erhält man einen in kaltem Wasser unlöslichen, in heissem Wasser schwer löslichen Farbstoff, der Baumwolle tief bläulichroth färbt. An Stelle von α-Naphtylaminsulfosäure lässt sich mit demselben Effekt

β-Naphtylaminsulfosäure, an Stelle von α-Naphtylamin, β-Naphtylamin oder β-Naphtylaminsulfosäure verwenden.

II. Farbstoff aus Dianisidin, α-Naphtol und α-Naphtolsulfosäure. Einen grünblauen, gut ziehenden Farbstoff erhält man durch Einwirkung des durch Kombination von Tetrazodiphenolätherlösung auf die für 1 Mol. berechnete Menge α-Naphtol in essigsaurer Lösung gebildeten Zwischenproduktes auf Naphtolsulfosäure.

Auf 10 kg verbrauchtes Natriumnitrit sind 10 kg α-Naphtol, 20 kg essigsaures Natron und 18 kg α-naphtolmonosulfosaures Natron erforderlich. Statt α-Naphtol lässt sich mit geringem Wechsel der Löslichkeit und Nüance β-Naphtol oder β-Naphtolsulfosäure, statt α-Naphtolsulfosäure aber auch β-Naphtolsulfosäure verwenden.

III. Farbstoffe aus Dianisidin, Sulfanilsäure und Salicylsäure. Röthlichgelbe Farbstoffe, die in ihren Eigenschaften denen ähnlich sind, welche man durch Einwirkung von 1 Mol. Dianisidin auf 2 Mol. Salicylsäure erhält, lassen sich durch successive Einwirkung von Sulfanilsäure und Salicylsäure auf die Tetrazodiphenoläther erhalten, wobei man die Sulfanilsäure in organisch saurer, z. B. essigsaurer Lösung, die Salicylsäure in alkalischer Lösung anwendet.

Hat man zum Diazotiren 10 kg Natriumnitrit verbraucht, so sind dazu 12,4 kg Sulfanilsäure und 10 kg Salicylsäure erforderlich. Doch kann man auch in umgekehrter Weise verfahren und zuerst Salicylsäure und dann Sulfanilsäure zur Einwirkung gelangen lassen. Auch hier bewirkt ein Ersatz der Salicylsäure durch andere Oxybenzoësäuren, der Sulfanilsäure durch die entsprechenden homologen Substanzen, wie Toluidinsulfosäure oder Xylidinsulfosäure etc. nur geringe Aenderung.

IV. Farbstoff aus Dianisidin, β-Naphtylaminsulfosäure und α-Naphtolsulfosäure. Ersetzt man unter denselben Bedingungen die im Beispiel 1 angeführte α-Naphtylaminsulfosäure durch β-Naphtylaminsulfosäure und lässt das so gebildete neue Zwischenprodukt auf eine durch Soda bis zum Schluss alkalisch gehaltene Lösung von α-Naphtolsulfosäure einwirken, so erhält man einen neuen röthlichblauen Farbstoff.

Ersetzt man die α-Naphtolsulfosäure durch α- oder β-Naphtol oder eine der bekannten β-Naphtolsulfosäuren, so wird dadurch die Löslichkeit und die Nüance des Farbstoffes geändert.

Nachdem durch diese Beispiele die Mannigfaltigkeit der hierdurch ermöglichten Reactionen erwiesen ist, geben wir eine Zusammenstellung der zur Anwendung fähigen Körper.

1. Phenole: Phenol, Kresol, Resorcin, α- und β-Naphtol und die Aether dieser Verbindungen.

2. Phenolsulfosäuren: Phenol- und Kresolsulfosäuren, α- und β-Naphtolmono- und -Disulfosäuren.

3. Phenolkarbonsäuren: Oxybenzoësäuren (Salicylsäure), Resorcylsäuren und α- und β-Oxynaphtoësäure.

4. Amide: Anilin, Toluidin, Xylidin, Kumidin, α- und β-Naphtylamin und die Mono- und Dialkylderivate dieser Körper.

5. Amidsulfosäuren: Anilin-, Toluidin-, Xylidin-, Kumidin-, α- und β-Naphtylaminmono- und -Disulfosäuren.

6. Amidokarbonsäuren: Amidobenzoësäuren.

D. R.-P. Nr. 42006 vom 21. Mai 1887 ab. — Joh. Rud. Geigy in Basel. — Verfahren zur Herstellung von unsymmetrisch substituirten Diamidodiphenylbasen.

Zu diesem Behufe werden 21,2 kg Anilin-azo-p-kresol in ca. 5 Theilen Alkohol gelöst, mit 4 kg Aetznatron versetzt und dann mit 5 kg Chlormethyl einige Stunden erhitzt. Hierauf wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Salzsäure gelöst und mit 20 kg Zinnsalz versetzt. Es scheidet sich sofort das Zinndoppelsalz der neuen unsymmetrisch substituirten Diphenylbase aus, aus dem die salzsaure Base auf bekannte Weise gewonnen werden kann.

Dieselbe hat die Formel: $\begin{matrix} C_6H_4NH_2, HCl \\ | \\ C_6H_2 \begin{cases} NH_2, HCl \\ OCH_3 \\ CH_3 \end{cases} \end{matrix}$, ist leicht löslich, während das Sulfat schwer löslich ist. Die Base krystallisirt in Nädelchen und schmilzt bei 82°.

Ganz analog erhält man aus o-Azotoluol-p-kresol eine Base von der Formel: $\begin{matrix} C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ NH_2 \end{cases} \\ | \\ C_6H_2 \begin{cases} NH_2 \\ OCH_3 \\ CH_3 \end{cases} \end{matrix}$, die sich ölig aus Lösungsmitteln ausscheidet.

Lässt man nach obigem Beispiel auf Azobenzol-p-kresol, resp. Azotoluol-p-kresol statt Chlormethyl das Aethylchlorid oder Aethylbromid einwirken und verfährt im Weiteren nach Angabe, so erhält man die salzsauren Salze zweier neuen Basen. Beide Basen krystallisiren aus Wasser in Nädelchen; erstere schmilzt bei 103 bis 104°, letztere bei 75°.

P. A. F. Nr. 3216.

Das Verfahren [1]) besteht darin, dass die Tetrazoverbindung aus Dianisidin mit der β-Naphtol-δ-sulfosäure (β-Naphtolsulfosäure F. [2]) kombinirt wird.

D. R.-P. Nr. 43204 vom 8. Juni 1887 ab. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. — Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von blaurothen Azofarbstoffen aus Diamidodiphenoläthern, Diamidostilben und dessen Disulfosäure. — 3. Zusatz zu Patent Nr. 41761.

Das schon S. 122 (als F. 3264) und S. 275 erwähnte Patent beschreibt ein Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Dianisidinen, Diamidostilben oder Diamidostilbendisulfosäure einerseits und alkylirten β-Naphtylaminsulfosäuren andererseits.

Als Beispiele werden folgende angeführt:

1. Farbstoff aus Tetrazodiphenoläther und Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure. Eine Diamidodiphenoläther enthaltende kalte

---

[1]) Monit. 1887, 1236. — [2]) Ber. (1887) 20, 1426.

wässerige Lösung, deren Gehalt durch Titration mit Natriumnitrit bestimmt worden ist, wird unter Anwendung von überschüssiger Salzsäure und der berechneten Menge Natriumnitrit in der Kälte diazotirt. Die so gebildete, in Wasser leicht lösliche Verbindung lässt man darauf langsam unter gutem Rühren zu einer wässerigen Lösung von Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure laufen, der so viel essigsaures Natron zugesetzt wird, dass alle mineralische Säure gebunden ist.

Zu 10 kg verbrauchtem Natriumnitrit sind 11 kg Nitrit entsprechend Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure erforderlich. Man erhitzt nun zum Kochen, neutralisirt den sich als braunschwarzes Pulver ausscheidenden Niederschlag der Farbstoffsäure mit Alkali, salzt aus, filtrirt ab, trocknet und erhält ein braunschwarzes Pulver, dass sich in Wasser mit tiefblaurother Farbe löst, ungebeizte Baumwolle sehr klar röthlichviolett färbt und sich dadurch sehr wesentlich von dem entsprechenden Farbstoff der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure unterscheidet.

2. Farbstoff aus Tetrazostilben und Methyl-β-naphtylamin-β-monosulfosäure. Einen klaren blaurothen Farbstoff der sich wenig von dem unter Beispiel II. (vergl. S. 297) des Hauptpatentes ausführlich beschriebenen Farbstoff unterscheidet, aber viel blauer als das entsprechende Produkt der nicht alkylirten Säure ist, erhält man bei der Einwirkung von Tetrazostilben auf Methyl-β-naphtylamin-β-monosulfosäure.

50 kg salzsaures Diamidostilben, sei dasselbe nun durch Reduktion des von Strakosch (Ber. 6, 328) beschriebenen Paradinitrostilbens oder des durch Kochen von Paranitrotoluol mit Alkali gebildeten rothen, amorphen Körpers erhalten, werden in 200 Liter Wasser gelöst, mit 50 kg Salzsäure von 20° B. versetzt und durch Einfliessenlassen einer Lösung von 25 kg Natriumnitrit in Tetrazostilben übergeführt. Die so gebildete kalte Lösung lässt man darauf zu einer wässerigen Lösung von methyl-β-naphtylamin-β-monosulfosaurem Natron laufen, welche durch Vorversuch ca. 26 kg Nitrit verbraucht, stumpft die freie mineralische Säure durch Salze organischer Säuren, z. B. durch essigsaures Natron ab und erwärmt zum Kochen. Es bildet sich dann der Farbstoff. Man neutralisirt mit Alkali, salzt aus und trocknet.

Wendet man an Stelle des Diamidostilbens dessen Disulfosäure an, so erhält man einen ebenfalls blaurothen, in Wasser jedoch leichter löslichen Farbstoff.

P. A. F. Nr. 3274.

Die Patentanmeldung[1]), deren Titel: Neuerung im Verfahren zur Herstellung eines blauen Farbstoffs ist, enthält die Darstellung des aus Dianisidin und derjenigen α-Naphtol-α-sulfosäure gebildeten Farbstoffs, welche durch vorsichtiges Verschmelzen der δ-Naphtalindisulfosäure entsteht. Letztere bildet sich nach Armstrong bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Naphtalin.

---

1) Monit. 1888, 46.

Benzoazurin G [By], [A]:

$$C_{34}H_{24}N_4O_{10}S_2Na_2 = \begin{array}{l} C_6H_3(O.CH_3)N{=}N.C_{10}H_5\left\{\begin{array}{l}[\alpha]SO_3Na\\ [\alpha]OH\end{array}\right. \\ | \\ C_6H_3(O.CH_3)N{=}N.C_{10}H_5\left\{\begin{array}{l}[\alpha]OH\\ [\alpha]SO_3Na\end{array}\right. \end{array}.$$

Dieser von C. Duisberg zuerst dargestellte Farbstoff entsteht nach Patent Nr. 38802 durch Einwirkung von Tetrazodimethoxyldiphenylchlorid auf 2 Mol. α-Naphtolsulfosäure N W.

Das Handelsprodukt bildet ein blauschwarzes Pulver, welches sich in Wasser mit blauvioletter Farbe löst. Salzsäure verursacht in der Lösung einen violetten Niederschlag, Natronlauge eine fuchsinrothe Lösung. Von koncentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit blauer Farbe gelöst; Wasser scheidet aus dieser Lösung einen blauvioletten Niederschlag ab.

Azoviolett [By], [A]:

$$C_{34}H_{25}N_5O_9S_2Na_2 = \begin{array}{l} C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[3]O.CH_3\\ [4]N{=}N.C_{10}H_5\left\{\begin{array}{l}NH_2\\ SO_3Na\end{array}\right.\end{array}\right. \\ |\ [1] \\ C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[4]N{=}N.C_{10}H_5\left\{\begin{array}{l}SO_3Na\\ OH\end{array}\right.\\ [3]O.CH_3\end{array}\right. \end{array},$$

wird nach Patent Nr. 40247 durch Kombination von 1 Mol. salzsaurem Tetrazodimethoxyldiphenyl mit 1 Mol. Naphthionsäure und 1 Mol. α-Naphtolsulfosäure N W dargestellt.

Der Farbstoff bildet ein schwarzblaues Pulver, welches in Wasser mit rothvioletter Farbe löslich ist. Salzsäure ruft in der Lösung einen blauen Niederschlag hervor. Natronlauge färbt die Lösung fuchsinroth. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung entsteht ein blauer Niederschlag.

Rosazurin (alt) [By], [A]:

$$C_{34}H_{26}N_4O_8S_2Na = \begin{array}{l} C_6H_3\left\{\begin{array}{l}O.CH_3\\ N{=}N.C_{10}H_5(NH_2)SO_3Na\end{array}\right. \\ | \\ C_6H_3\left\{\begin{array}{l}N{=}N.C_{10}H_5(NH_2)SO_3Na\\ O.CH_3\end{array}\right. \end{array},$$

entsteht nach Patent Nr. 38802 durch Kombination der Tetrazoverbindung aus Dianisidin mit 2 Mol. β-Naphtylaminsulfosäure Br. Der nicht mehr in den Handel kommende Farbstoff bildet ein braunes, in Wasser mit fuchsinrother Farbe lösliches Pulver. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung scheidet sich ein violetter Niederschlag ab. Verdünnte Essigsäure verändert die Farbe der wässerigen Lösung nur wenig. Auf Zusatz von Natronlauge zu der wässerigen Lösung scheidet sich ein rother Niederschlag

ab. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein violetter Niederschlag ab. Der Farbstoff färbt Baumwolle im Seifenbade bläulichroth.

Heliotrop [By], [A]:

$$C_{36}H_{30}N_4O_8S_2Na_2 = \begin{array}{l} C_6H_3\left\{\begin{array}{l}O.CH_3\\ N{=}N{-}C_{10}H_5\left\{\begin{array}{l}NH.CH_3\\ SO_3Na\end{array}\right.\end{array}\right.\\ \vert\\ C_6H_3\left\{\begin{array}{l}N{=}N{-}C_{10}H_5\left\{\begin{array}{l}SO_3Na\\ NH.CH_3\end{array}\right.\\ O.CH_3\end{array}\right.\end{array}.$$

Der von E. Hassenkamp und C. Duisberg im Jahre 1887 hergestellte Farbstoff bildet ein braunes, in Wasser mit fuchsinrother Farbe lösliches Pulver. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich aus der wässerigen Lösung ein violetter Niederschlag ab; Natronlauge verändert die wässerige Lösung kaum. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe, auf Zusatz von Wasser fällt ein blauvioletter Niederschlag aus. Der Farbstoff färbt Baumwolle im Seifenbade rothviolett.

N. Farbstoffe aus **Naphtylendiamin.**

D. R.-P. Nr. 39954.

Inhalt und Anspruch des Patentes sind bereits S. 111 mitgetheilt worden. Von den darin beschriebenen Farbstoffen wird bisher keiner im Grossen dargestellt.

Die Patentbeschreibung lautet:

Die bisher nur bei den Azofarbstoffderivaten des Benzidins und seiner Homologen beobachtete Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle zu färben, findet sich nach unseren Untersuchungen ebenfalls in der Farbstoffgruppe vor, welche sich in ähnlicher Weise aus dem Alphanaphtylendiamin (dem Reduktionsprodukt des Alphadinitronaphtalins vom Schmelzpunkt 216°) ableitet.

Die Produkte der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Alphanaphtylendiamin sind im Gegensatz zu denen der Betaverbindung (Ber. der deutschen chem. Ges. VII, S. 306 bis 319) bisher nicht erforscht worden. Verfährt man wie nachstehend angegeben, so erhält man an Stelle der von de Aguiar beobachteten blauvioletten oder braunschwarzen Körper einen völlig glatten Diazotirungsverlauf. Die entstandene Tetrazoverbindung wirkt nach längerem Stehen auf je 2 Mol. der nachstehenden Amine und Phenole unter Bildung von Azofarbstoffen ein, die zum grossen Theil durch die Schwerlöslichkeit und Krystallisationsfähigkeit ihrer Natronsalze, sowie durch die Beständigkeit der mit ihnen erzielten Färbungen gegen verdünnte Essigsäure und Luft ausgezeichnet sind.

Im Nachstehenden benennen und charakterisiren wir die Farbstoffkombinationen, welche uns bisher praktische Resultate geliefert haben:

1. Naphthionsäure. Der Farbstoff krystallisirt beim Erkalten aus verdünnter, schwach alkalischer Lösung und färbt in alkalischem Bade roth. Die Färbung ist seifenbeständig und ändert sich an der Luft nicht. Im Gegensatz hierzu erhält man mittelst der Cleve'schen Alphanaphtylaminsulfosäure gleichfalls einen rothen Farbstoff, der jedoch an der Luft weniger beständig ist.

2. Alphanaphtolmonosulfosäure (der Naphthionsäure entsprechend). Der Farbstoff krystallisirt beim Erkalten aus verdünnter, schwach alkalischer Lösung, färbt in alkalischem Bade violett, ist seifen- und luftbeständig und ändert sich mit verdünnter Essigsäure.

Die aus der Cleve'schen Alphanaphtylaminsulfosäure dargestellte Alphanaphtolmonosulfosäure liefert gleichfalls einen violetten Farbstoff, der sich durch seine Leichtlöslichkeit von dem obigen unterscheidet, im Uebrigen aber sich ähnlich verhält.

3. Betanaphtylaminsulfosäure (der Schäffer'schen Betanaphtolsulfosäure entsprechend). Schwer löslicher Farbstoff, krystallisirt beim Erkalten auch aus sehr verdünnten, schwach alkalischen Lösungen. Färbt in alkalischem Bade roth. Die Färbung ist beständig gegen Seife wie gegen Essigsäure, sie ändert sich an der Luft nicht.

4. Betanaphtylaminsulfosäure (aus der in Alkohol leicht löslichen Fraction der nach unserem Patent D. R.-P. Nr. 20760 darstellbaren Natronsalze). Schwer löslicher, gut krystallisirender Farbstoff, färbt in alkalischem Bade roth. Die Färbungen sind beständig gegen Seife und Essigsäure und ändern sich auch an der Luft nicht.

5. Betanaphtylaminsulfosäure (aus der in Alkohol schwer löslichen Fraction der nach unserem Verfahren D. R.-P. Nr. 20760 darstellbaren Natronsalze. Röthlich gelber Farbstoff.

6. Betanaphtolalphamonosulfosäure. Krystallinischer Farbstoff, färbt in alkalischem Bade violett, nach dem Spülen blauviolett, wenig veränderlich durch Essigsäure.

7. Betanaphtolmonosulfosäure (Schäffer). Von dem Vorstehenden durch seine Leichtlöslichkeit unterschieden, färbt rothviolett.

8. Salicylsäure. Leicht löslicher gelber Farbstoff.

Die specielle Farbstoffdarstellung erläutern wir an nachstehendem Beispiel:

23 kg salzsaures Alphanaphtylendiamin werden mit 125 kg Salzsäure von 35 Proc., 250 kg Wasser und 250 kg Eis fein vertheilt und mit 14 kg Natriumnitrit, das in der dreifachen Menge Wasser gelöst ist, diazotirt. Durch Anwendung der, wie ersichtlich, ausserordentlich stark sauren Lösung erzielen wir in diesem Falle den vorstehend erwähnten glatten Diazotirungsverlauf. Die entstandene röthlichgelbe klare Lösung der Tetrazoverbindung wird sodann in eine Lösung von 70 kg naphtylaminsulfosaurem Natron und 200 kg essigsaurem Natron in 3000 kg Wasser eingetragen. Es erfolgt sogleich Ausscheidung eines rothen Niederschlages. Man rührt so lange, bis eine mit Soda alkalisch gemachte Probe beim Aufwärmen keine Stickstoffentwickelung mehr zeigt und beim Färben auf Baumwolle in dieser alkalischen Lösung ein reiner Farbenton erzielt wird, was erst nach mehreren Tagen der Fall ist.

Die mit Soda übersättigte Masse wird hierauf aufgekocht und zur Krystallisation abgekühlt. Der nach dem Erkalten ausgeschiedene Farbstoff wird in üblicher Weise aufgearbeitet.

O. Farbstoffe aus Diamidotriphenylmethan.

P. A. L. 4547.

Ueber diese Anmeldung vergl. Patentblatt 1888, Nr. 2.

Trisazofarbstoffe und Tetrazofarbstoffe.

Nach den unten beschriebenen Methoden sollen sich aus Benzidin und Tolidin auch Trisazofarbstoffe, welche die Azogruppe —N=N— dreimal und Tetrazofarbstoffe, welche die Azogruppe viermal enthalten, darstellen lassen.

Trisazofarbstoffe.

P. A. P. 3209.

Das in der Patentanmeldung von Paul (P. Nr. 3209, vergl. S. 122) zur Darstellung von Trisazofarbstoffen beschriebene Verfahren besteht darin, dass man 1 Mol. Tetrazodiphenyl mit 1 Mol. Anilin oder Kumidin kombinirt, die so erhaltene Verbindung nochmals diazotirt und dann mit zwei gleichen oder verschiedenen Molekülen von Phenolen oder Aminen kombinirt.

Die Patentbeschreibung [1]) giebt folgende Beispiele an:

Beispiel 1. 10 kg Benzidin werden in 150 kg heissem Wasser und 24 kg Salzsäure (30 Proc.) gelöst. Nach dem Filtriren und Abkühlen werden noch 24 kg Salzsäure zugefügt, wobei sich das salzsaure Salz des Benzidins abscheidet. Man lässt eine Lösung von 7,5 kg Nitrit einfliessen. Nach mehrstündigem Stehen giesst man eine koncentrirte wässerige Lösung von 7,2 kg essigsaurem Natron zur Tetrazoverbindung und dieses Gemisch in eine Lösung von 7,1 kg salzsaurem Anilin und 6 kg essigsaurem Natron in ca. 65 kg Wasser. Es entsteht sofort ein rother Niederschlag, der nach einstündigem Stehen unter Zusatz von etwas Salzwasser filtrirt werden kann. Man wäscht mit etwas Salzwasser nach. Zur weiteren Diazotirung rührt man die Verbindung in 150 Liter Wasser und 24 Liter Salzsäure an und fügt eine Lösung von 3,7 kg Nitrit hinzu. Nach mehrstündigem Stehen giesst man die Tetrazoverbindung in eine wässerige Lösung von: a) 37,5 kg R-Salz oder b) 26,3 kg α- oder β-naphtolmonosulfosaurem Natron, wobei die Mischungen ammoniakalisch zu halten sind, oder c) 26,3 kg α- oder β-naphtylaminsulfosaurem Natron und d) 36,0 kg essigsaurem Natron. Nach 24 Stunden wird der gebildete

---

[1]) Monit. 1887, 1336.

Farbstoff abfiltrirt und eventuell unter Ammoniakzusatz umgelöst. Die Farbstoffe färben Baumwolle im alkalischen Bade und zwar sub c) roth, b) violett, a) blau.

Beispiel 2. Werden in dem Beispiel 1 die 7,1 kg salzsaures Anilin durch 11 kg salzsaures Kumidin ersetzt, so entstehen Verbindungen, die sich bei gleicher Behandlung mit den im Beispiel 1 angeführten Mengen R-Salz, α- und β-naphtol- und naphtylaminsulfosaurem Natron zu ähnlichen Farbstoffen vereinigen.

Beispiel 3. Die nach Beispiel 1 und 2 erhaltenen, dem Kongoroth ähnlichen Farbstoffe vom Schema:

$$\begin{array}{l} C_6H_4{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}N{=}N\cdot\alpha\cdot C_{10}H_5{<}^{SO_3Na}_{NH_2} \\ | \\ C_6H_4{-}N{=}N\cdot\alpha\cdot C_{10}H_5{<}^{NH_2}_{SO_3Na} \end{array}$$

lassen sich ebenfalls diazotiren und durch nachheriges Kochen in den Farbstoff der α-Naphtol-α-monosulfosäure umwandeln.

Die kalten rothen Farbstofflösungen werden mit Salzsäure übersättigt und während 12 Stunden mit so viel Nitritlösung versetzt, dass stets eine starke Reaktion von salpetriger Säure vorhanden ist. Die weitere Verarbeitung geschieht nach dem Patent Nr. 28 820.

Die obigen Angaben sind unrichtig. Arbeitet man nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren, so erhält man den aus 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Tetrazodiphenylchlorid entstehenden Diazoamidokörper,

$$\begin{array}{l} C_6H_4.N{=}N.NH.C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4.N{=}N.NH.C_6H_5 \end{array},$$

welcher durch salpetrige Säure in Tetrazodiphenyl und Diazobenzol zerlegt wird. Bei der Einwirkung auf Naphthionsäure entsteht dann Kongo und Anilin-azo-naphthionsäure.

Tetrazofarbstoffe.

D. R.-P. 42 227,
D. R.-P. 43 486,
P. A. P. 3339.

Nach dem Verfahren des Patentes Nr. 42 227 der Leipziger Anilinfabrik Beyer und Kegel erhält man bei der Einwirkung von überschüssigem Anilin und salzsaurem Anilin auf Tetrazodiphenyl das Benzidin-disazo-anilin (Diamidodibenzolazodiphenyl),

$$\begin{array}{l} C_6H_4N{=}NC_6H_4NH_2 \\ | \\ C_6H_4N{=}NC_6H_4NH_2 \end{array},$$

dessen salzsaures Salz stahlblaue Nädelchen bildet.

Nimmt man statt Anilin dessen Homologe: Toluidin, Xylidin und Kumidine, so erhält man in gleicher Weise die Homologen des Diamidodibenzolazodiphenyls.

Durch Anwendung eines Gemisches obiger Basen, z. B. Anilin und Toluidin etc., erhält man auch gemischte Verbindungen. Diese so erhaltenen Diamidoazobasen lassen sich durch Einwirkung von salpetriger Säure in ihre Tetrazoverbindungen überführen, welche mit Resorcin in alkalischer oder neutraler Lösung kombinirt scharlachrothe Farbstoffe von um so blauerer Nüance geben, je höher der Kohlenstoffgehalt der Basen ist.

Die entstehenden Farbstoffe sind unlöslich in Wasser, Säuren und kohlensauren Alkalien, lösen sich aber in freiem Alkali leicht auf und färben Baumwolle in alkalischem Bade wasch- und seifenecht roth.

Statt Resorcin kann auch Orcin verwendet werden. Wenn man die aus der Kuppelung von Tetrazodiphenyl mit Anilin, Toluidin, Xylidin und Kumidin erhaltenen Diamidoazokörper von Neuem diazotirt und zuerst mit einem Molekül Naphthionsäure zu einer intermediären Verbindung kombinirt und diese dann mit einem Molekül Resorcin oder Orcin weiter verbindet, so gelangt man zu gemischten Verbindungen.

Beispiel: Das aus 28 kg schwefelsaurem Benzidin als Paste erhaltene Diamidodibenzolazodiphenyl wird mit 300 Liter Wasser und 500 kg koncentrirter Salzsäure unter Eiskühlung verrührt und allmählich mit soviel gelöstem Natriumnitrit versetzt, bis eine Spur freier salpetriger Säure nachweisbar ist.

Hat man zur völligen Diazotirung 14 kg Natriumnitrit verbraucht, so lässt man die Lösung der Tetrazoverbindung in eine kalte Lösung von 22 kg Resorcin oder 28 kg. Orcin in 200 Liter Wasser und 25 kg Soda einlaufen. Der Farbstoff scheidet sich als rothbrauner, feiner Niederschlag aus, welcher abfiltrirt, ausgewaschen und direkt als Paste verwendet oder umgelöst, mit Kalk gereinigt und behutsam getrocknet werden kann.

Die gemischten Farbstoffe stellt man folgenderweise dar: z. B. das Tetrazodibenzolazodiphenyl, wie oben erhalten, lässt man in eine Lösung von 31,8 kg krystallisirtem Natriumnaphthionat und 46 kg Natriumacetat in 150 Liter Wasser einlaufen; dann fügt man eine Lösung von 11 kg Resorcin oder 14 kg Orcin in 100 Liter Wasser zu, lässt einen Tag stehen, oder erwärmt einige Stunden auf 30 bis 50° C., oder neutralisirt mit Soda. Der gebildete Farbstoff wird dann abfiltrirt, gewaschen, und eventuell gereinigt und getrocknet.

Patentansprüche:

1. Kombination der folgenden Tetrazokörper:
   a) Tetrazodibenzolazodiphenyl,
   b) Tetrazoditoluolazodiphenyl,
   c) Tetrazodixylolazodiphenyl,
   d) Tetrazodikumolazodiphenyl,
   e) Tetrazobenzoltoluolazodiphenyl,
   f) Tetrazobenzolxylolazodiphenyl,
   g) Tetrazobenzolkumolazodiphenyl,
   h) Tetrazotoluolxylolazodiphenyl,
   i) Tetrazotoluolkumolazodiphenyl,
   k) Tetrazoxylolkumolazodiphenyl

mit 2 Mol. Resorcin und Orcin.

2. Kombination der unter Patentanspruch 1 genannten Tetrazoverbindungen mit 1 Mol. Naphthionsäure und 1 Mol. Resorcin oder Orcin.

D. R.-P. 43486.

Das Verfahren [1]) dieses Patentes besteht darin, dass das Benzidin des Patentes Nr. 42227 durch Tolidin ersetzt wird.

Anwendung der Farbstoffe der Kongogruppe [2]).

Wie bereits mehrfach im Vorhergehenden erwähnt wurde, besitzen die Farbstoffe der Kongogruppe gegenüber den bisher bekannten Theerfarbstoffen die werthvolle Eigenschaft, sich mit der vegetabilischen, wie auch mit der animalischen Faser direkt ohne Beize zu verbinden. Aus diesem Grunde werden sie auch häufig als substantive Baumwollfarbstoffe bezeichnet.

Diese Verwandtschaft zur Faser geht so weit, dass die aufgefärbten Farbstoffe dieser Gruppe der Baumwolle gewissermaassen als Beize dienen, so dass man auf sie wiederum andere Theerfarben auffärben kann, ohne dass man wie sonst nöthig hat, die Baumwolle vorzubeizen.

Die Färbemethoden sind die denkbar einfachsten, indem die Mehrzahl dieser Farben unter Zusatz von ca. $2^1/_2$ Proc. Seife und 10 Proc. Glaubersalz (oder phosphorsaurem Natron, Kochsalz, Soda oder dergleichen) im kochenden Färbebade auf die Faser gehen. Diese Zusätze geschehen, um ein besseres Ausziehen des Bades zu bewirken.

Während diese Farben bisher, wie auch ihr Name besagt, fast ausschliesslich zur Baumwollfärbung dienten, haben neuere Versuche gezeigt, dass die meisten derselben in gleicher Weise für Wolle einer ausgedehnten Anwendung fähig sind. Das Färben geschieht auch hier im kochenden Bade unter blossem Zusatz von ca. 10 Proc. Glaubersalz (oder phosphorsaurem Natron); allerdings ist ein längeres, mindestens einstündiges Kochen für ein gutes Aufgehen erforderlich. Die Vereinigung mit der Faser ist aber dann eine so innige, dass die so gefärbten Waaren absolut waschecht sind und der stärksten Walke widerstehen, ohne zu bluten.

Es ist dies ein anderen Wollfarbstoffen gegenüber nicht zu unterschätzender Vortheil, der namentlich zur Geltung kommt, wenn

---

[1]) Monit. 1888, 332. — [2]) Vergl. Romen's Journal (1887) 2, 116, 261; (1888) 3, 2.

es sich um mit Weiss sowie hellen Nüancen verwebte Waaren handelt. Dasselbe gilt natürlich auch in Bezug auf Wolldruck.

Bei Herstellung von Mischfarben können diese Farbstoffe direkt in beliebigen Verhältnissen mit einander gemischt werden; ein Aufsetzen der einzelnen Farbstoffe nach einander ist nicht erforderlich. Es lassen sich auf diese Weise die mannigfaltigsten Töne vom Gelb durch Roth über Violett zu Blau, Olive und Braun erzielen.

Im Nachfolgenden werden zunächst einige Anweisungen zum Färben von Baumwolle, Wolle, Seide und Jute mit den Farbstoffen der Kongogruppe gegeben; sodann folgen einige Methoden für die Anwendung derselben Farbstoffe in der Baumwolldruckerei.

Die angegebenen Procentzahlen der nachfolgenden Färberecepte, welche der „Anweisung zur Benutzung der substantiven Baumwollfarben der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation“ entnommen sind, beziehen sich stets auf Procent vom Gewicht der zu färbenden Waare.

Färben der Baumwolle, Wolle, Seide und Jute mit substantiven Baumwollfarben.

I. Kongo, Kongo G, GR und 4R, Brillantkongo R und G, Kongo-Korinth und Kongo-Korinth B, Benzopurpurin B, 4B und 6B, Deltapurpurin G und 5B, Rosazurin G und B.

Die Farbstoffe dieser Gruppe liefern schöne feurige Scharlach- und Türkischrothtöne. Kongo G und GR geben etwas gelbere Färbungen als Kongo; Brillantkongo besitzt dem Kongo gegenüber den Vorzug der grösseren Beständigkeit gegen Säuren, es hat diese Eigenschaft gemein mit Benzopurpurin und Deltapurpurin, doch ist letzteres empfindlicher gegen den Einfluss des Lichts. Benzopurpurin 6 B zeichnet sich durch seinen vollen bläulichrothen Ton aus.

Bei Anwendung geringer Farbmengen (ca. $^1/_{10}$ Proc.) geben diese Farben zarte Rosanüancen. — Kongo-Korinth und Kongo-Korinth B dienen zur Erzielung dunkler satter Korinthtöne, die auch auf Wolle sehr schön ausfallen. Durch Mischen mit anderen Farben, z. B. Hessisch-Purpur, erhält man die mannigfaltigsten Nüancen.

Zum Färben der angeführten Farbstoffe auf ungebeizte Baumwolle setzt man dem Bade

3	Proc.	des betreffenden Farbstoffes,
$2^1/_2$	„	Seife und
10	„	Glaubersalz

hinzu und färbt kochend in einer Stunde aus.

Sollte das Glaubersalz freie Säure enthalten, so ist dieselbe mit etwas Soda abzustumpfen.

Anstatt des Glaubersalzes kann man als Zusatz auch anwenden: 10 Proc. phosphorsaures Natron oder 5 Proc. Potasche, Soda, Borax oder zinnsaures Natron.

Ist das zu verwendende Wasser kalkhaltig, so ist zuerst die Seife zuzusetzen und die sich bildende Kalkseife von der Oberfläche zu entfernen.

Die Licht- und Luftbeständigkeit wird erhöht, wenn man nach dem Spülen die gefärbte Waare in eine Lösung von 2 kg Soda und 4 kg Seife in 1000 Liter Wasser bei 45° R. bringt, eine kurze Zeit hantirt, abwindet und trocknet.

Für mit Kongo etc. gefärbte Garne, die in den Geweben neben weissen Garnen laufen, ersetzt man letztgenannte Avivage dadurch, dass man die Garne nach dem Färben auf einem Wasserbade von 45° R. gut spült, darauf auf ein Sodabad von 45° R. (10 kg Soda in 1000 Liter Wasser) stellt und dann gut abringt.

Um noch vollere und feurigere Nüancen zu erzielen, kann man die Baumwolle nach dem Färben durch ein Bad nehmen, welches 5 bis 10 Proc. Türkischrothöllösung enthält.

Diese Türkischrothöllösung stellt man dar, indem man 5 Theile Soda in 75 Theilen Wasser löst und unter gutem Umrühren 25 Theile Türkischrothöl (neutral) hinzusetzt. — Bei diesem Verfahren fällt natürlich das oben angegebene Sodabad fort.

Es empfiehlt sich, die Färbebäder aufzubewahren und aus denselben unter Hinzufügen von entsprechend weniger Farbstoff und Zusätzen weiter zu färben. Dies bezieht sich namentlich auf solche Farben, die nicht gleich völlig ausgezogen werden. Man setzt in diesem Falle dem ersten Bade entsprechend mehr Farbstoff zu, den man in den folgenden Bädern dann natürlich durch geringere Mengen ersetzt. Besonders gilt dies für Brillantkongo und fügen wir für dasselbe, auch gleichzeitig als Beispiel, ein detaillirtes Recept bei.

Um mit Brillantkongo R einen gleichmässig satten rothen Farbton zu erhalten, bereitet man für 10 kg Baumwolle ein Färbebad aus

500 g	Brillantkongo R,
3000 „	kalcinirtem Glaubersalz,
250 „	Seife,
ca. 500 Liter	Wasser.

Bei der zweiten Partie von 10 kg Baumwolle werden dem Färbebade nur 200 g Brillantkongo R zugesetzt, ohne irgend welche Zugabe einer Beize.

In der gleichen Weise können aus derselben Flotte noch zwei weitere Partien von je 10 kg Baumwolle unter Zusatz von nur je 200 g Farbstoff gefärbt werden.

Um auch bei der fünften Partie wieder denselben rothen satten Farbton zu erzielen, ist es erforderlich, ausser den 200 g Farbstoff noch

500 g . . . . . kalcinirtes Glaubersalz,
125 „ . . . . . . Seife

der Flotte zuzusetzen. — Nachdem einige weitere Partien von je 10 kg Baumwolle gefärbt sind, muss der Zusatz von Beize wie bei Partie 5 erneuert werden. Erst nach einer grösseren Reihe von Ausfärbungen empfiehlt es sich, die ganze Flotte zu erneuern.

Jute, Leinen etc. werden in gleicher Weise wie Baumwolle gefärbt.

Auf Wolle werden diese Farbstoffe unter Zusatz von 10 Proc. Glaubersalz (oder phosphorsaurem Natron) nach einstündigem guten Kochen gefärbt. Dasselbe gilt für Halbwolle; man setzt vortheilhaft dem Bade ausserdem noch 2 Proc. Soda zu.

Auf Seide und Halbseide färbt man unter Zusatz von 5 Proc. Glaubersalz (oder phosphorsaurem Natron) und 5 Proc. Seife kochendheiss aus. Ein direktes Kochen ist nicht erforderlich. Für Seide und Halbseide empfiehlt sich besonders Brillantkongo wie auch Benzopurpurin.

II. Hessisch Purpur B, NG und NB.

Diese Farbstoffe geben bläulichrothe Nüancen, die dem Safranin ähnlich sind.

Hessisch Purpur wird auf Baumwolle und andere Pflanzenfasern nur mit 10 Proc. Kochsalz gefärbt. — Eine halbe Stunde wird kochend heiss behandelt, abgewunden und ohne Spülen durch eine Sodalösung gezogen, abgerungen und ohne Spülen getrocknet. Durch Hinzufügen von etwas Türkischrothöl wird die Nüance noch brillanter und feuriger.

Auf Wolle färbt man Hessisch Purpur wie die Farbstoffe der Gruppe I.

III. Chrysamin in Pulver (G, R) und flüssig.

Dieser sehr luft- und lichtechte Farbstoff giebt auf vegetabilischen, wie animalischen Fasern ein sattes reines Gelb; er ist auch zu Mischfarben wie zum Uebersetzen anderer Farben sehr geeignet, wie z. B. als Ersatz für Orleans bei Türkischroth, und hat sich be-

sonders auch im Baumwolldruck als ein aussergewöhnlich werthvoller Farbstoff eingeführt. Chrysamin lässt sich hierfür ebenso gut als direkt zum Druck bestimmtes Gelb, wie zum Aufpflartschen benutzen; in dieser letzteren Anwendungsweise wird es in ausgedehntestem Maasse für die Herstellung von „*chamois-fond*"-Farben gebraucht.

Zum Färben von 100 kg Baumwolle (Jute, Leinen etc.) löst man 10 kg Glaubersalz und $2^1/_2$ kg Seife in kochendem Wasser auf, bringt die je nach Nüance erforderliche Menge Farbstoff in die kochende Brühe hinein und geht, sobald der Farbstoff gelöst ist, mit der Baumwolle ein. Man unterbricht nun das Kochen und zieht die Baumwolle circa eine Stunde kochend heiss um. Färbt man im kochenden Bade, so wird das Gelb etwas röthlicher. Auf dem ersten Bade kann weiter gefärbt werden.

Auf Wolle und Halbwolle färbt man wie die Farbstoffe der Gruppe I.

Seide und Halbseide werden wie Baumwolle gefärbt und mit Essigsäure avivirt.

IV. Hessisch Gelb.

Dieser Farbstoff liefert ebenfalls ein lichtechtes Gelb von etwas rötherer Nüance als Chrysamin.

Man geht mit der Baumwolle in das die entsprechende Farbstoffmenge und 10 Proc. Kochsalz enthaltende Bad bei 40 bis 45° R. ein, indem man zugleich 10 Proc. Türkischrothöl zugiebt, behandelt ungefähr eine halbe Stunde, bis die Nüance erreicht ist, spült kalt und trocknet. Das Färben hat auf Holz oder Zinn zu geschehen; Kupfer ist zu vermeiden, wenn man nicht etwa ein röthliches Gelb wünscht.

V. Brillantgelb und Chrysophenin.

Beide färben Baumwolle im schwach sauren Bade schön gelb; Brillantgelb zeigt aber im Gegensatz zu den anderen Gelbs die Eigenthümlichkeit, durch Seife und Alkalien intensiv geröthet zu werden, während Chrysophenin nicht empfindlich dagegen ist. Durch Passiren durch schwach angesäuertes Wasser kann die ursprüngliche Nüance des Brillantgelb wieder erreicht werden.

Zum Färben der Baumwolle versetzt man das Färbebad mit 10 Proc. Kochsalz, geht mit der Baumwolle ein, setzt die Farbstofflösung zu und ferner 2 Proc. Oxalsäure, behandelt während einer halben Stunde bei 40 bis 45° R., ringt ab und spült leicht.

Wolle wird im kochenden Bade unter Zusatz von etwas Essigsäure gefärbt.

Seide färbt man unter Zusatz von etwas Essigsäure bei ca. 40° R. in einer halben Stunde aus.

Brillantgelb und Chrysophenin eignen sich gut zum Färben von gemischten Stoffen, namentlich für Halbseide. Für 1 kg Halbseide setzt man ein Bad an von 50 Liter Wasser, 360 g Kochsalz, 200 g Türkischrothöl und 50 g Farbstoff (letzterer ist vorher in 2 Liter Wasser zu lösen), erwärmt dies Bad auf 45 bis 55° R. und geht dann mit dem Stoff ein, behandelt diesen eine halbe Stunde lang, spült leicht in kaltem Wasser und trocknet. In demselben Bade kann wieder weiter gefärbt werden.

VI. Kurkumin W und S.

Von diesen zwei gelben Farbstoffen eignet sich Kurkumin W besser für Wolle, während S passender für Baumwolle ist.

Auf Wolle färbt Kurkumin W im kochend heissen Bade unter Zusatz von etwas Schwefelsäure.

Auf Baumwolle färbt Kurkumin S wie Brillantgelb.

Azoblau, Benzazurin G und R, Azoviolett und Heliotrop.

Diese Farbstoffe geben auf vegetabilischer, wie animalischer Faser blaue und blauviolette Töne; dieselben fallen auf der animalischen Faser etwas röther aus und empfiehlt es sich, für Wolle und Halbwolle, um dieselben Nüancen wie auf Baumwolle zu erzielen, einen Zusatz von alkalisch färbenden Blaus, wie z. B. Alkaliblau zu machen, oder nachträglich mit Methylenblau zu übersetzen.

Zum Färben von 100 kg Baumwolle löst man:

10 kg . . . Glaubersalz (oder phosphorsaures Natron) und
$2^1/_2$ „ . . . Seife

in kochendem Wasser auf, lässt einige Zeit lang kochen und schäumt ab. Hierauf bringt man das je nach Nüance erforderliche Quantum Farbstoff (ca. 2 bis $3^1/_2$ Proc.) in die kochende Brühe, geht, sobald der Farbstoff gelöst ist, mit dem ausgekochten und gespülten Garn ein und zieht dasselbe unter fortwährendem Kochen etwa eine Stunde lang um. Hierauf wird das Garn herausgenommen, gespült, abgerungen und nicht zu heiss getrocknet. Während des Färbens erscheint die Farbe röthlich, erst nach gutem Spülen entwickelt sich das Blau. Da das Bad nicht völlig ausgezogen wird, kann man auf demselben, wie bei Gruppe I. angegeben, weiter färben.

Um mit Benzazurin Indigonüancen herzustellen, setzt man dem Bade 3 bis 5 Theile Chrysaminpulver (welches vorher gut aufgelöst ist) auf 100 Theile Benzazurin zu. Die so hergestellten Indigonüancen haben gegen Indigo den Vorzug, dass die Baumwolle nicht abrusst, gleichmässig färbt und weich bleibt.

Bei Kombinationen mit Weiss ist nach dem Färben gründlich zu spülen, und zwar am besten zuerst in einem lauwarmen Seifenbade und schliesslich in kaltem Wasser. Benzazurin, Azoblau, sowie alle anderen substantiven Baumwollfarben besitzen, wie schon erwähnt, die eigenartige Fähigkeit, selbst als Beize der Baumwolle zu wirken, so dass, wenn z. B. ein Grund mit Benzazurin angefärbt ist, man jede andere Anilinfarbe — Methylenblau, Rubin, Malachitgrün, Violett etc. darüber setzen kann, ohne eine weitere Beize nöthig zu haben. Es wird hierdurch viel an dem betreffenden Farbstoff, besonders aber die theure Tannin- und Brechweinsteinbeize erspart; im Uebrigen lassen sich auf diese Weise die mannigfachsten Abtönungen erzielen.

Auf Seide und Halbseide färbt man diese Farbstoffe mit:

10 Proc. . . . . . phosphorsaurem Natron und
5 „ . . . . . Seife

kochend heiss (ohne direkt zu kochen) in $^3/_4$ Stunden aus und avivirt mit Essigsäure.

Wolle wird wie mit den Farbstoffen der Gruppe I gefärbt.

Substantive Baumwollfarben in ihrer Anwendung für Baumwolldruckerei.

I. Direkte Dampffarben.

Beim Drucken der substantiven Farbstoffe, insbesondere bei Streifen, Punkten und Arabeskengenre etc. hat man vorzugsweise darauf Acht zu geben, dass die Mansarden vorzüglich heiss sind, namentlich die erste Platte.

Die Farben drucken sich gut und rakeln scharf ab; ist dies nicht der Fall, so ist der Fehler meistentheils beim Lösen des Farbstoffs zu suchen. Weiter ist ein vorzügliches Passiren der betreffenden Druckfarben Grundbedingung für das Gelingen des Drucks. Die gedruckten Stücke sollen möglichst bald zum Dämpfen kommen. Man dämpft im offenen oder geschlossenen Apparat mit möglichst heissem Dampf circa eine Stunde (ohne Druck).

Ein Vordämpfen ist unnöthig. Fertig gemacht werden die Stücke am besten in einem schwachen Seifenbade, noch besser in einem Kleienbade. Bei einer ganzen Reihe Genres kann aber dieses Bad fortfallen und die Waare sofort nach dem Dämpfen zur Appretur kommen. Eine alkalisch reagirende Appretur ist für die mit substantiven Farbstoffen gedruckte Waare jeder anderen vorzuziehen.

Kongo und Kongo 4R. Kongo-Korinth.

300 g	. . . .	Kongo,
100 „	. . . .	Aetznatronlauge (36° B.),
4500 „	. . . .	Wasser

auflösen und zusetzen:

1000 g	. . . .	Traganthschleim,
1200 „	. . . .	Mehl,
300 „	. . . .	weisse Seife;

dann kochen.

In gleicher Weise wie hier bei Kongo wird die Druckfarbe für Azoblau und Benzazurin hergestellt.

Chrysamin:

4500 g	. . . .	Wasser,
1200 „	. . . .	Mehl,
1000 „	. . . .	Traganthschleim,
300 „	. . . .	weisse Seife,
300 „	. . . .	Chrysamin

zusammen kochen.

Benzopurpurin B und 4B:

4500 g	. . . .	Wasser,
1400 „	. . . .	Mehl,
1600 „	. . . .	Traganthschleim,
300 „	. . . .	weisse Seife,
300 „	. . . .	Benzopurpurin.

Die Anwendung von Schmierseife anstatt weisser Seife ist nicht rathsam, da die Druckfarbe bei Zusatz von Schmierseife keine rechte Konsistenz zeigt.

II. Pflartschfarben.

Zum Pflartschen oder Klotzen, sei es auf dem Rouleaux oder für Stückfärberei auf Welten'schen Pflartschmaschinen, eignen sich die substantiven Farben ganz vorzüglich. Als Type einer hellen Pflartschfarbe (für Böden) diene folgende Farbe:

warm lösen, dann zusetzen:	1000 g	. . . .	Wasser,
	5 „	. . . .	Chrysamin,
	5 „	. . . .	Aetznatronlauge (36° B.),
	1000 „	. . . .	dünnen Traganthschleim.

Des bei der Anwendung von Seife nicht zu umgehenden Schäumens wegen ist die Aetznatronlösung vorzuziehen. Bei mittleren und dunklen Tönen ist im angegebenen Verhältniss zum Farbstoff Aetznatronlösung zugegeben.

Es lassen sich mit den substantiven Farben eine Menge Bödenfarben in den schönsten Schattirungen genau und sicher darstellen, die sich vorzüglich für Ueberdruck eignen und die sich für viele Zwecke, besonders auch für Futterstoffe, viel billiger wie bei anderen Farbstoffen oder den entsprechenden Farbholzdekokten und trotzdem genügend echt stellen. In den meisten Fällen hat zuerst der Ueberdruck, dann das Klotzen mit der Unifarbe zu geschehen.

III. Aetzfarben auf substantiven Farben in Uniböden.

a) Aetzweiss:

1000 g	. . .	Lösung gebrannter Stärke $^{1000}/_{1000}$,
75 „	. . .	reines Zinnsalz, einrühren und
75 „	. . .	Essigsäure ($7^1/_2$° B.) zusetzen und
25 bis 50 „	. . .	essigsaures Natron.

b) Aetzgelb:

1000 g	. . .	Wasser,
1000 „	. . .	Kreuzbeerextrakt (30° B.),
1000 „	. . .	essigsaure Thonerde ($5^1/_2$° B.),
1200 „	. . .	Mehl

gut kochen und wenn kalt:

300 g	. . .	Zinnsalz,
300 „	. . .	Essigsäure,
100 bis 200 „	. . .	essigsaures Natron einrühren.

c) Aetzblau, hell: Man nimmt auf:

1000 g	. . .	Wasser,
300 „	. . .	Essigsäure ($7^1/_2$° B.),
15 „	. . .	Methylenblau (gut lösen), dann
300 „	. . .	Gummiwasser,
35 „	. . .	Weinsteinsäure und
100 „	. . .	Tanninlösung.

Tanninlösung: 750 g Tannin pro Liter Wasser der kalten Methylenblaulösung zusetzen, endlich:

150 g . . . Zinnsalz und
40 bis 90 „ . . . essigsaures Natron einrühren.

d) Aetzblau, mittel:

1000 g . . . Wasser,
300 „ . . . Essigsäure (7 1/2 B.),
25 „ . . . Methylenblau,
8 „ . . . Alkaliblau, gut lösen,
350 „ . . . Gummiwasser,
100 „ . . . Tanninlösung.

Tanninlösung: 750 g Tannin pro Liter Wasser der kalten Lösung zusetzen, endlich:

160 g . . . Zinnsalz,
50 bis 100 „ . . . essigsaures Natron einrühren.

e) Dunkelätzblau:

6000 g . . . Stärkekleister,
2000 „ . . . Alizarinblau S in Teig,
1500 „ . . . essigsaures Chrom (10° B.),
500 „ . . . Bisulfit (42° B.), endlich:
500 „ . . . Zinnsalz,
200 bis 400 „ . . . essigsaures Natron einrühren.

f) Dunkelätzblau in sehr tiefem Ton:

2 kg . . . Stärke mit
10 Liter . . Wasser kochen,

dann unterbricht man das Kochen und setzt hinzu:

3 kg . . . gelbes blausaures Kali } fein · gepulvert,
1 „ . . . rothes „ „ }
500 g . . . Salmiaksalz.

Hierzu nach dem Erkalten:

4 kg . . . Weinsäure } fein gepulvert,
200 g . . . Oxalsäure }
5 kg . . . blausaures Zinn (Ferrocyanzinn).*

*Blausaures Zinn:

800 g . . . Zinnsalz,
12 Liter . . Wasser,
650 g . . . gelbes blausaures Kali,
12 Liter . . Wasser.

Dieses Blau ist sehr dunkel; um eine hellere Nüance zu erzielen, verfährt man folgendermaassen:

Man kocht folgende zwei Farben A und B:

A. 2 kg . . . Stärke,
10 Liter . . Wasser,

unterbricht das Kochen und setzt hinzu:

3 kg . . . gelbes blausaures Kali } fein gepulvert,
1 „ . . . rothes „ „ }
500 g . . . Salmiak, und nach dem Erkalten:
5 „ . . . blausaures Zinn.

B. 25,7 Liter . . Aetzweiss a,
4 kg . . . Weinsäure } fein gepulvert,
200 g . . . Oxalsäure }

werden auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Ganze dünnflüssig geworden ist. Alsdann mengt man kalt A mit B.

Die bedruckte Waare wird eine Stunde ohne Druck gedämpft und bis zur schönen Entwickelung des Blaus verhängt (in der Heisshänge). In die Appretur soll möglichst wenig Soda oder überhaupt Alkali gegeben werden, da das Blau dadurch an Lebhaftigkeit einbüsst; 100 g Ammoniaksoda auf 60 Liter Appreturmasse bewirken ein lebhaftes Roth und Blau. Die Waare mit Blau soll zweimal den Trockencylinder passiren.

Wird Blau für sich allein gedruckt, so braucht die Waare nach dem Dämpfen nicht verhängt zu werden, sondern man lässt sie ein Chrombad bei 45° R. passiren (10 g chromsaures Kali auf 1 Liter Wasser), wäscht, trocknet und appretirt, wie oben angegeben.

g) Aetzgrün:

1 Liter Weiss B. sub f.,
150 g Kreuzbeerextrakt 20° B. und
x Blau B. (je nach der gewünschten Nüance).

IV. Schwarz zum Druck auf mit substantiven Baumwollfarben gefärbter oder geklotzter Waare.

Schwarz als Ueberdruck: Theils Anilinschwarz, theils Schwarz aus Noir reduit.

Die sämmtlichen Farben werden nach dem Druck vorgedämpft (im Continue-Dampfapparat), dann im geschlossenen Apparat ohne oder nur mit schwachem Druck ca. $^3/_4$ bis 1 Stunde fertig gedämpft.

Bei Weiss werden dann die Stücke gewaschen und eventuell geseift, bei den anderen Farben ist sofortiges Seifen, eventuell mit einem vorhergehenden Kleienbade, am besten.

Man appretirt die Stücke am besten mit einem Appret, der per Liter Appret 5 bis 10 g Aetznatronlauge (35° B.) enthalten soll und trocknet wie gewöhnlich.

V. Färben baumwollener Stückwaare mit Kongo, beziehungsweise Benzopurpurin.

Für 100 kg Stoff:

Man bereitet ein Bad mit $2^1/_2$ kg Seife und treibt zum Kochen. Die etwa gebildete Kalkseife wird abgeschöpft; dann setzt man hinzu:

4 bis 5 kg	. . . .	Potasche und
2 „	. . . .	Farbstoff.

Man treibt wieder zum Kochen und lässt die Waare, je nachdem sie mehr oder weniger stark ist, $1^1/_4$ bis $1^1/_2$ Stunden auf dem Bade gehen. Nach dem Färben nimmt man die Gewebe noch durch ein kaltes Bad, in welchem

$2^1/_2$ kg	. . . .	Türkischrothöl mit
$2^1/_2$ „	. . . .	Potasche

gelöst sind.

Dreissigstes Kapitel.

Hydrazonfarbstoffe. — Tartrazin. — Diphenylmethanfarbstoffe. — Auramin.

5. Hydrazonfarbstoffe.

Wie bereits in Bd. I, S. 473 und Bd. II, S. 138 erwähnt wurde, liefern das Phenylhydrazin und die anderen Hydrazine mit Aldehyden und Ketonen, resp. Chinonen unter Austritt von Wasser Kondensationsprodukte, deren Zusammensetzung von der Natur der zur Anwendung gekommenen Aldehyde oder Ketone abhängt. Dagegen entstehen aus den Chinonen des Benzols, Toluols, Xylols und Thymols überhaupt keine Kondensationsprodukte, sondern die Hydrazine werden nach den Beobachtungen von Zincke[1]) unter Stickstoffentwickelung in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe übergeführt. α-Naphtochinon, β-Naphtochinon und Phenanthrenchinon kondensiren sich jedoch unter Austritt von Wasser mit Hydrazinen. Dabei zeigt sich nach Zincke und Bindewald[2]) ein sehr charakteristischer Unterschied zwischen α-Naphtochinon und β-Naphtochinon. Versetzt man eine Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin in 15 Thln. kaltem Wasser mit der berechneten Menge α-Naphtochinon, welches man in der 10- bis 15fachen Menge Eisessig suspendirt hat, und lässt die Mischung ca. 24 Stunden stehen, so hat sich ein Körper gebildet, welcher mit dem aus Diazobenzolchlorid und α-Naphtolnatrium entstehenden Anilin-azo-α-naphtol[3]): $C_6H_5.N{=}N.C_{10}H_6.OH$, identisch ist. Aus dem Phenylhydrazin und α-Naphtochinon entsteht somit ein normaler Azokörper. Dagegen ist das aus Phenylhydrazin und β-Naphtochinon in analoger Weise gebildete Kondensationsprodukt verschieden von dem aus Diazobenzolchlorid und β-Naphtol erhaltenen Anilin-azo-β-naphtol. Ueber die Konstitution des letzteren ist bereits S. 138 gesprochen worden. Nach Zincke und Bindewald[4]) ist nun das β-Naphtochinonhydrazid dem Anilin-azo-β-naphtol ganz analog konstituirt; beide Verbindungen unterscheiden sich nur durch die Stellung der Seitenketten:

---

[1]) Ber. (1885) 18, 786, Anm. — [2]) Ber. (1884) 17, 3026. — [3]) Liebermann, Ber. (1883) 16, 2858. — [4]) Ber. (1884) 17, 3032.

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l}C(N_2H.C_6H_5)-C=O\\ \qquad\qquad\qquad\quad |\\ CH=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=CH\end{array}\right. \qquad C_6H_4\left\{\begin{array}{l}CO-CN_2H.C_6H_5\\ \qquad\;\; |\\ CH=CH\end{array}\right.$$

(Anilin-azo-β-naphtol) (β-Naphtochinonhydrazid)

Die Richtigkeit dieser Anschauungen wurde von Th. Zincke und F. Rathgen[1]) nachgewiesen. Dieselben erhielten nämlich durch Reduktion des Anilin-azo-β-naphtols mit Zinnchlorür α-Amido-β-naphtol, durch Reduktion des β-Naphtochinonhydrazids jedoch β-Amido-α-naphtol. Ferner zeigten dieselben, dass Salpetersäure das Anilin-azo-β-naphtol in Dinitro-β-naphtol und das β-Naphtochinonhydrazid in Dinitro-α-naphtol umwandelt.

Zincke und Rathgen[2]) haben weiter nachgewiesen, dass die Tolylhydrazine aus o- und p-Toluidin sich gegen die beiden Naphtochinone ganz analog dem Phenylhydrazin verhalten. Demgemäss ist das p- und o-Toluolhydrazid des α-Naphtochinons identisch mit dem p- resp. o-Toluidin-azo-α-naphtol. Dagegen ist das β-Naphtochinon-o-toluolhydrazid isomer mit dem o-Toluidin-azo-β-naphtol und das β-Naphtochinon-p-toluolhydrazid isomer mit dem p-Toluidin-azo-β-naphtol.

Ausser mit den Naphtochinonen sind zahlreiche Kondensationen der Hydrazine mit den Aldehyden und Ketonen ausgeführt worden. Was die Konstitution der Kondensationsprodukte anbetrifft, so scheinen dieselben Hydrazide zu sein, welche demnach die Gruppe —NH.N= enthalten. Gegen diese Auffassung schien eine Beobachtung von Richard Meyer[3]) zu sprechen, nach welcher die aus Phenylhydrazin und Mesoxalsäure erhaltene Verbindung auch durch Verseifung des aus Diazobenzolchlorid und Natriummalonsäureäther gebildeten Aethers erhalten wird. Da der letzteren die Formel $C_6H_5.N=N.CH\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}$ der Bildungsweise nach gegeben wurde, so wurde bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Mesoxalsäure die Wanderung eines Wasserstoffatoms angenommen. Dagegen hat Victor Meyer[4]) gezeigt, dass eine derartige Atomverschiebung vielmehr bei der Einwirkung der Diazoverbindung auf den Malonsäureäther anzunehmen sei.

Von den aus Aldehyden oder Ketonen einerseits und Hydrazinen andererseits erhaltenen Kondensationsprodukten zeichnen sich einige durch eine intensive Farbe und ihr Färbevermögen aus und sind meist gegen Licht und Walke sehr beständig. In der Farben-

[1]) Ber. (1886) 19, 2482. — [2]) Ber. (1886) 19, 2486. — [3]) Chemikerzeitung (1887) 11, 836; Ber. (1888) 21, 118. — [4]) Ber. (1888) 21, 12; vergl. auch Japp und Klingemann, Ber. (1887) 20, 3192, 3284; A. Bernthsen, Ber. (1888) 21, 743; E. Fischer, Ber. (1888) 21, 984; C. Beyer und L. Claisen, Ber. (1888) 21, 1697.

technik wird bisher nur ein Farbstoff dieser Art, nämlich das aus Dioxyweinsäure und Phenylhydrazinsulfosäure bereitete Tartrazin dargestellt.

Die aus anderen Ketonen und Aldehyden gewonnenen Farbstoffe, wozu die aus p-Nitrobenzaldehyd, Benzil, Isatin und Phenanthrenchinon erhaltenen Verbindungen gehören, haben bis jetzt noch keine technische Bedeutung gewonnen.

$$\textbf{Tartrazin: } C_{16}H_{10}N_4O_{10}S_2Na_4 = \begin{array}{l} C_6H_4 \begin{cases} [4]SO_3Na \\ [1]NH—N{=}C—CO_2Na \end{cases} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_6H_4 \begin{cases} [1]NH—N{=}C—CO_2Na \\ [4]SO_3Na \end{cases} \end{array}.$$

Der von Ziegler 1884 entdeckte Farbstoff entsteht bei der Einwirkung von 2 Mol. Phenylhydrazin-p-sulfosäure auf 1 Mol. Dioxyweinsäure.

Die Darstellung ist in dem Patent Nr. 34294 der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen beschrieben. Dasselbe lautet wie folgt:

Verfahren zur Darstellung von gelben bis orangerothen Farbstoffen durch Kondensation von Hydrazinen mit Dioxyweinsäure.

Diese Erfindung bezweckt die Darstellung einer neuen Reihe von Farbstoffen durch Einwirkung von Dioxyweinsäure (Karboxytartronsäure[1]) auf Hydrazine.

Die Reaktion verläuft in zwei von einander trennbaren Stadien. In dem ersten derselben kondensiren sich gleiche Moleküle der Dioxyweinsäure und des Hydrazins unter Bildung von Kondensationsprodukten von wenig ausgesprochenem Farbstoffcharakter. In dem zweiten Stadium vollzieht sich die Vereinigung dieser Kondensationsprodukte mit einem ferneren Molekül derselben oder einer verschiedenen Hydrazinverbindung. Praktisch verwerthbare Resultate haben wir bisher durch Anwendung des Phenylhydrazins und seiner Homologen, der Naphtylhydrazine, sowie insbesondere mit den Sulfosäuren dieser Hydrazine erhalten.

Beispiel I. 10 Gewichtstheile dioxyweinsaures Natron werden in 30 Theilen Wasser suspendirt und mit 35 Gewichtstheilen Salzsäure (20° B.) versetzt. Zu der so entstandenen klaren Lösung setzt man dann eine Lösung von 12,8 Gewichtstheilen Phenylhydrazinchlorhydrat in 100 Gewichtstheilen Wasser und erwärmt gelinde. Es scheidet sich ein gelber voluminöser Niederschlag aus; nach zwölfstündigem Stehen wird dieser auf einem Filter gesammelt und getrocknet.

Der so erhaltene lichtgelbe Farbstoff ist in Alkalien und Alkohol leicht und vollständig, in Wasser schwer und unvollständig löslich.

Beispiel II. 10 Gewichtstheile dioxyweinsaures Natron werden mit 16 Gewichtstheilen Wasser angerührt und auf ca. 40° erwärmt; bei dieser Temperatur wird die zur Lösung des Salzes erforderliche Menge Salzsäure

---

[1]) Aug. Kekulé, Ann. (1884) 221, 245.

zugegeben (13 Gewichtstheile). Die Lösung wird filtrirt und mit einer klaren Lösung von 20 Gewichtstheilen Phenylhydrazinsulfosäure (aus Sulfanilsäure) in 60 Gewichtstheilen Wasser und 10 Gewichtstheilen 30procentiger Natronlauge gemischt. Man erwärmt eine Zeit lang auf ca. 80°.

Nach dem Erkalten wird der ausgeschiedene gelbe Farbstoff filtrirt, gepresst und getrocknet. Derselbe ist leicht in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol und färbt ein reines lichtbeständiges Gelb auf animalischer Faser.

Beispiel III. Verwendet man in vorstehendem Beispiel II. zunächst nur die Hälfte der angegebenen Menge von Phenylhydrazinsulfosäure und setzt dann nach erfolgter Ausscheidung des hellgelben krystallinischen Kondensationsproduktes 1 Mol. Phenylhydrazinchlorhydrat (6,4 Gewichtstheile) hinzu, so entsteht ein gelber Farbstoff, der sowohl in Alkohol, als auch in Wasser löslich ist.

Die in derselben Weise dargestellten Verbindungen von Dioxyweinsäure mit den Tolyl- und Xylylhydrazinen und deren Sulfosäuren sind gelbe Farbstoffe; α- und β-Naphtylhydrazin und deren Sulfosäuren liefern orange bis orangerothe Kondensationsprodukte.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Kondensation von Dioxyweinsäure (Karboxytartronsäure) mit den Phenyl-, Tolyl-, Xylyl-, α- und β-Naphtylhydrazinen und deren Sulfosäuren.

Nach J. H. Ziegler und M. Locher[1]) löst man zur Darstellung des Tartrazins 10 g reine Phenylhydrazinsulfosäure in 40 ccm Wasser und der nöthigen Menge verdünnter Natronlauge und giesst die klare Lösung in eine Lösung von 5 g dioxyweinsaurem Natron in 10 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure. Es scheidet sich erst ein Theil des Monoproduktes mit überschüssiger Hydrazinsulfosäure in feiner Vertheilung aus, welche aber beim Erwärmen wieder klar in Lösung geht. Letztere wird dabei dunkelgelb und scheidet rasch einen prächtig orange gefärbten Brei von Tartrazin ab. Nach dem Absaugen der Mutterlauge, Waschen und Trocknen auf dem Wasserbade stellt es ein schönes, orangegelbes Pulver dar, das sich in Wasser leicht löst, in Alkohol aber unlöslich ist. Die Ausbeute beträgt 11,4 g (97,4 Proc. der Theorie).

Bei der Reduktion mit Natriumamalgam geht es in Sulfanilsäure und Diamidobernsteinsäure[2]): $\begin{matrix} CH(NH_2).CO_2H \\ | \\ CH(NH_2).CO_2H \end{matrix}$, über.

Das Tartrazin ist ein geschätzter, gelber Wollfarbstoff[3]), welcher sich durch seine Licht- und Walkechtheit auszeichnet.

Die Darstellung von Farbstoffen aus Hydrazinsulfosäure und Isatin, Methylisatin und Phenanthrenchinon ist in den Patenten Nr. 40745 und 40746 der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation beschrieben. Die Patente lauten folgendermaassen:

D. R.-P. Nr. 40745 vom 27. Januar 1887 ab. — Verfahren zur Darstellung von orange und rothen Farbstoffen durch Einwirkung von Phenanthrenchinon auf die Sulfosäuren aromatischer Hydrazine.

---

[1]) Ber. (1887) 20, 840. — [2]) Vergl. Tafel, Ber. (1887) 20, 247. — [3]) Romen's Journal (1886) 1, 9.

Es ist bekannt, dass Hydrazine der aromatischen Reihe sich unter Austritt von Wasser mit Aldehyden und Ketonen kondensiren. Auch das Phenanthrenchinon liefert mit Hydrazinbasen derartige Kondensationsprodukte, welche in Wasser unlöslich sind und daher, trotzdem sie gefärbt sind, als Farbstoffe keine Anwendung finden können.

Wir haben nun gefunden, dass man bei der Einwirkung von Sulfosäuren aromatischer Hydrazine auf das Phenanthrenchinon Kondensationsprodukte erhält, welche in Wasser lösliche Natronsalze liefern und sich als Farbstoffe eignen.

Alle färben Wolle in saurem Bade, und zwar mit Nüancen, welche je nach der Natur der benutzten Hydrazinsulfosäuren von Orange bis Roth liegen. Diese Farbstoffe zeichnen sich dadurch aus, dass sie gegen Säuren und Alkalien beständig sind und beim Färben aus dem Färbebade vollständig von der Wolle ausgezogen werden.

Was zunächst die Darstellung der von uns benutzten Sulfosäuren der aromatischen Hydrazine anbetrifft, so geschieht dieselbe in der bekannten Weise, nämlich durch die Reduktion der Sulfosäuren der Diazoverbindungen mit Zinnchlorür oder schwefliger Säure.

Die von uns unten erwähnten, bisher noch nicht beschriebenen Sulfosäuren der Hydrazine sind sämmtlich nach dieser Methode mit der grössten Leichtigkeit erhalten worden.

Die Bildung der Farbstoffe geschieht einfach durch Erwärmen von 1 Mol. Phenanthrenchinon mit einer wässerigen Lösung von 2 Mol. der betreffenden Hydrazinsulfosäure.

Im Folgenden führen wir zunächst diejenigen Sulfosäuren von Hydrazinen an, welche uns brauchbare Resultate gegeben haben:

1. Phenylhydrazin-p-sulfosäure und
2. Phenylhydrazin-m-sulfosäure liefern mit Phenanthrenchinon Farbstoffe, welche Wolle orange färben.
3. o-Tolylhydrazin-p-sulfosäure und
4. p-Tolylhydrazin-o-sulfosäure, welche bei der Reduktion von o-Diazotoluol-p-sulfosäure und p-Diazotoluol-o-sulfosäure leicht als farblose krystallinische Körper entstehen, kombiniren sich mit Phenanthrenchinon ebenfalls zu orange färbenden Farbstoffen.
5. Die aus der β-Naphtylaminsulfosäure des Patentes Nr. 22547 und
6. die aus der sogenannten β-Naphtylamin-δ-sulfosäure des Patentes Nr. 39925 erhaltenen Hydrazinverbindungen krystallisiren in glänzenden Blättchen und liefern mit Phenanthrenchinon gelbrothe Farbstoffe.
7. Die aus der Naphthionsäure entstehende α-Hydrazinnaphtalinsulfosäure, welche in Wasser schwer lösliche, glänzende Krystalle bildet, kondensirt sich mit Phenanthrenchinon zu einem dunkelrothen Farbstoff.
8. Wird die aus Benzidindisulfosäure (aus m-Nitrobenzolsulfosäure) erhaltene, ebenfalls in Blättchen krystallisirende Diphenylhydrazinsulfosäure mit Phenanthrenchinon erhitzt, so bildet sich ein braunrother Farbstoff.

Zur Erläuterung der Farbstoffbildung möge folgendes Beispiel dienen:

50 kg α-Hydrazinnaphtalin-α-sulfosäure (aus Naphthionsäure) und 150 kg Phenanthrenchinonpaste (enthaltend 20 kg trockenes Phenanthrenchinon) werden in 1500 Liter Wasser eingetragen und durch gutes Umrühren gleichmässig vertheilt. Sodann wird das Gemenge allmählich erwärmt und schliesslich bis zum Kochen erhitzt. Sobald eine vollständig klare, dunkelrothe Lösung entstanden ist, wird mit Soda neutralisirt und der entstandene Farbstoff mit Kochsalzlösung ausgesalzen, abfiltrirt, gepresst und getrocknet.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von orange und rothen Farbstoffen durch Kondensation von Phenanthrenchinon mit den Hydrazinen aus Sulfanilsäure, m-Amidobenzolsulfosäure, o-Toluidin-p-sulfosäure, p-Toluidin-o-sulfosäure, α-Naphtylaminsulfosäure, β-Naphtylaminsulfosäure (Patent Nr. 22 547), β-Naphtylamin-δ-sulfosäure und Benzidindisulfosäure.

D. R.-P. Nr. 40 746 vom 27. Januar 1887 ab. Verfahren zur Darstellung von gelben Farbstoffen durch Kondensation von Hydrazinsulfosäuren mit Isatin und Methylisatin.

Die Sulfosäuren der aromatischen Hydrazine lassen sich mit Isatin und Methylisatin zu Verbindungen kondensiren, welche Wolle in saurem Bade gelb färben.

Die Bildung der Farbstoffe geschieht stets in der Weise, dass man die wässerigen Lösungen gleicher Moleküle Isatin (bezw. Methylisatin) und eine der unten genannten Hydrazinsulfosäuren erwärmt.

Sämmtliche Farbstoffe lassen sich in krystallisirtem Zustande erhalten. Die Nüancen derselben sind wie folgt:

Es liefern die Hydrazine aus:

m-Amidobenzolsulfosäure	ein grünliches Gelb,
p-Amidobenzolsulfosäure	
o-Toluidin-p-sulfosäure	ein reines Gelb
p-Toluidin-o-sulfosäure	
β-Naphtylamin-δ-sulfosäure (D. R.-P. Nr. 39925)	
Benzidindisulfosäure	
α-Naphtylaminsulfosäure	ein Gelborange
β-Naphtylaminsulfosäure (D. R.-P. Nr. 22 547)	

Die Farbstoffe aus Methylisatin (D. R.-P. Nr. 25 136) zeigen fast genau dieselben Nüancen.

Beispiel. Zur näheren Erläuterung der Farbstoffbildung diene das Verfahren zur Darstellung des Farbstoffes aus Isatin und Phenylhydrazin-p-sulfosäure.

10 kg Phenylhydrazin-p-sulfosäure und 7,8 kg Isatin werden in 500 Liter Wasser gut vertheilt, allmählich erwärmt und schliesslich zum Kochen erhitzt. Die erhaltene Lösung wird nach dem Neutralisiren mit Soda mit Kochsalzlösung versetzt, wobei sich der Farbstoff abscheidet. Letzterer wird abfiltrirt, abgepresst und getrocknet.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von gelben Farbstoffen durch Kondensation von Isatin oder Methylisatin (D. R.-P. Nr. 25 136) mit den Hydrazinen aus Sulfanilsäure, m-Amidobenzolsulfosäure, o-Toluidin-p-sulfosäure, p-Toluidin-o-sulfosäure, α-Naphtylaminsulfosäure, β-Naphtylaminsulfosäure (D. R.-P. Nr. 22 547), β-Naphtylamin-δ-sulfosäure und Benzidindisulfosäure.

6. Diphenylmethanfarbstoffe.

Von den Abkömmlingen des Diphenylmethans findet nur das salzsaure Salz des Imidotetramethyldi-p-amidodiphenylmethans oder Auramin als Farbstoff Verwendung.

$$\textbf{Auramin:}\ C_{17}H_{24}N_3OCl = C\begin{cases}[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\ NH\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2.HCl\end{cases} + H_2O.$$

Der Farbstoff wurde im Jahre 1884 von H. Caro und A. Kern [1]) entdeckt. Er wird von der Badischen Anilin- und Sodafabrik und der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel durch Erhitzen von Tetramethyldiamidobenzophenon [2]) mit Salmiak und Chlorzink auf ca. 150 bis 160° dargestellt. Der vollwerthige Farbstoff wird als *Auramin O* in den Handel gebracht. *Auramin I* und *Auramin II* sind Stellungen mit Dextrin.

Das Verfahren zur Darstellung des Auramins ist in dem unten folgenden deutschen Patent Nr. 29060 der Badischen Anilin- und Sodafabrik beschrieben. An Stelle des Salmiaks oder anderer Ammoniaksalze kann als Ammoniakquelle nach dem Patent Nr. 38433 der Badischen Anilin- und Sodafabrik auch Acetamid, nach dem Patent Nr. 31936 von Ewer und Pick auch Harnstoff benutzt werden. Das Tetramethyldiamidobenzophenon kann nach Kern auch durch das Tetramethyldiamidothiobenzophenon [3]) ersetzt werden.

Das deutsche Patent Nr. 29060 der Badischen Anilin- und Sodafabrik (vom 11. April 1884) lautet:

Verfahren zur Darstellung gelber, orangerother und brauner Farbstoffe, genannt Auramine, durch Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf die tetraalkylirten Diamidobenzophenone.

Unser Verfahren bezweckt die Darstellung einer neuen Reihe von basischen Farbstoffen, welche wir mit dem Namen Auramine bezeichnen.

Die am einfachsten zusammengesetzten Glieder dieser Reihe sind rein gelbe Farbstoffe, welche aus den tetraalkylirten Diamidobenzophenonen, bezw. aus deren in unserem Patent Nr. 27789 beschriebenen Halogenderivaten durch Einwirkung von Ammoniak auf den Methanrest entstehen. Aus diesen Farbstoffen lassen sich Phenyl-, Tolyl-, Naphtyl- u. s. w. -Auramine von rötherer oder braunerer Nüance durch Erhitzen mit Anilin, dessen Homologen und im Benzolkern substituirten Derivaten, Naphtylamin u. s. w. unter Ammoniakaustritt darstellen. Dieselben substituirten Auramine erhält man ferner ganz allgemein durch direkte Einwirkung der betreffenden Amine auf die genannten Ketonbasen bezw. deren Halogenderivate.

Das in Nachstehendem beschriebene Verfahren bezieht sich zunächst auf die Anwendung von Tetramethyldiamidobenzophenon und Tetraäthyldiamidobenzophenon.

Praktisch verwerthbare Resultate haben wir bisher erhalten mittelst: Ammoniak, Anilin, Para- und Orthotoluidin, Metaxylidin, Kumidin, Metaphenylendiamin, Alpha- und Betanaphtylamin.

---

[1]) Vergl. C. Gräbe, Ber. (1887) 20, 3261. — [2]) Vergl. Bd. 1, 685; W. Fehrmann, Ber. (1887) 20, 2845; C. Gräbe, Ber. (1887) 20, 3262. — [3]) A. Kern, D. R.-P. Nr. 37730; O. Baither, Ber. (1887) 20, 1731, 3289; W. Fehrmann, Ber. (1887) 20, 2857; C. Gräbe, Ber. (1887) 20, 3266.

In Nachstehendem erläutern wir die Ausführung unseres Verfahrens an geeigneten Beispielen.

I. Darstellung der Auramine. Ammoniak wirkt in freiem Zustande nicht auf die Ketonbasen, dagegen äusserst leicht und bereits in der Kälte auf deren Halogenderivate ein. Wird z. B. das in unserem genannten Patent beschriebene und durch Behandlung von Tetramethyldiamidobenzophenon mit etwa seinem halben Gewicht Phosphorchlorür oder Phosphoroxychlorid in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels erzeugte Produkt unter guter Abkühlung mit stark überschüssigem, koncentrirtem Ammoniak vermischt, so tritt sofort Gelbfärbung ein, und nach einiger Zeit scheidet sich das Auramin in krystallinischer Form ab. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels lässt sich das Auramin durch Lösen in verdünnter Essigsäure von etwa unangegriffener Ketonbase trennen und aus seiner Lösung durch Fällen mit Soda oder Kochsalz und Chlorzink in fester Form darstellen.

Dieser Umweg durch das Halogenderivat ist indessen für die ökonomische Darstellung des Farbstoffes weniger geeignet, als die direkte Anwendung der Ketonbasen. Letztere lassen sich durch Erhitzen mit geeigneten Ammoniaksalzen, insbesondere unter Mithülfe von Chlorzink oder ähnlichen wasserentziehenden Mitteln leicht in Auramine überführen. Derartige Ammoniaksalze sind: Salmiak, Ammoniumacetat, -tartrat, -benzoat, Rhodanammonium, Chlorzinkammoniak.

Beispiel. In einen mit Oel- oder Luftbad versehenen, auf ungefähr 200° C. vorgeheizten emaillirten Kessel wird eine innige Mischung von 25 kg Tetramethyldiamidobenzophenon, 25 kg Salmiak und 25 kg Chlorzink eingetragen. Allmählich schmilzt die Mischung zusammen und färbt sich tief gelb. Um das Zusammenschmelzen der Masse zu befördern, wird dieselbe von Zeit zu Zeit kräftig durchgerührt. Bei einer Temperatur im Innern der Schmelze von etwa 150 bis 160° C. beendigt sich die Farbstoffbildung in vier bis fünf Stunden. Man erkennt das Ende der Operation daran, dass sich eine Probe des Schmelzproduktes nahezu vollständig in heissem Wasser löst. Die nach dem Erkalten feste Masse wird dann zerkleinert und zunächst mit kaltem, schwach salzsäurehaltigem Wasser bis zur Entfernung der Hauptmenge des überschüssigen Salmiaks und Chlorzinks behandelt. Man erschöpft den Rückstand sodann mit heissem Wasser und fällt die von etwa unangegriffener Ketonbase filtrirten Auszüge mit Kochsalz.

Der krystallinische Niederschlag kann durch Umlösen in heissem Wasser und Krystallisiren vollends gereinigt werden.

Die wesentlichen Eigenschaften des wie vorstehend erhaltenen Auramins sind folgende:

Der Farbstoff ist das Chlorhydrat einer farblosen Base, welche mit Säuren intensiv gelb gefärbte, meist gut krystallisirende Salze bildet. Verhältnissmässig leicht löslich in Wasser sind: das Chlorhydrat, Sulfat und Acetat; schwerer löslich die Chlorzinkdoppelverbindung und schwer oder kaum löslich in der Kälte das jodwasserstoff- und rhodanwasserstoffsaure Salz. Die Lösungen in Wasser und Alkohol besitzen keine Fluorescenz. Auf Zusatz von Mineralsäuren zu denselben zeigt sich anfangs keine Veränderung, beim längeren Stehen in der Kälte und schnell beim Erhitzen tritt indessen Entfärbung ein unter Rückbildung der Ketonbase und Abspaltung von Ammoniak. Durch alkalische Reductionsmittel, z. B. Natriumamalgam, wird die alkoholische Lösung in der Kälte langsam entfärbt. Auf Wasserzusatz scheidet sich ein farbloses krystallinisches Reduktionsprodukt aus,

dessen kaum gefärbte essigsaure Lösung beim Erwärmen sofort eine tiefblaue Farbe annimmt. Dieser Vorgang beruht auf Spaltung des Reduktionsproduktes in Ammoniak und Tetramethyldiamidobenzhydrol.

Beim Erhitzen des Auramins mit Anilin bis zum Sieden des letzteren entweicht, wie vorstehend angegeben, Ammoniak; die Mischung färbt sich orangeroth und enthält das orangegelbfärbende Phenylauramin.

Das Auramin ist ein gelber, basischer Farbstoff, welcher sich allein oder in Gemischen mit basischen Anilinfarbstoffen, ähnlich wie Chrysanilin oder Flavanilin, verwenden lässt. Die Färbungen sind rein gelb und genügend licht- und seifenbeständig.

Ein dem vorstehend beschriebenen durchaus ähnliches Produkt erhält man durch Anwendung des Tetraäthyldiamidobenzophenons an Stelle der methylirten Ketonbase.

II. Darstellung der substituirten Auramine. Wie vorstehend erwähnt, lassen sich die Auramine mit äusserster Leichtigkeit auf bekanntem Wege in Phenyl-, Tolyl-, Naphtyl-, etc. -Substitutionsderivate durch Erhitzen mit den entsprechenden aromatischen Aminen überführen. Nach Beendigung der die Substitution begleitenden Ammoniakentwickelung wird der Ueberschuss des angewendeten Amins durch Wasserdampf entfernt und der Farbstoff durch Anwendung bekannter Methoden abgeschieden.

Es ist ferner bereits angegeben, dass sich diese substituirten Auramine aus den Halogenderivaten der Ketonbasen darstellen lassen. Letztere werden von sämmtlichen uns bekannten primären und secundären aromatischen Aminen, mit Ausnahme der in unserem Patent (vergl. oben) genannten phenylirten und naphtylirten Derivate des Anilins und Alphanaphtylamins, mit derselben Leichtigkeit wie durch Ammoniak bereits in der Kälte oder beim Erwärmen in substituirte Auramine übergeführt, so dass dieser Vorgang sich geradezu zu einem empfindlichen Nachweis der Amido- und Imidgruppen verwerthen lässt.

Für die technische Darstellung der substituirten Auramine müssen indessen diese Methoden selbstverständlich vor der direkten Behandlung der Ketonbasen mit den substituirenden Aminen zurücktreten.

Letztere wendet man vortheilhaft in Form ihrer Chlorhydrate an und verfährt wie folgt:

Beispiel: 10 kg Tetramethyldiamidobenzophenon und 23 kg salzsaures Metaxylidin werden innig gemischt und in einem emaillirten, mit Rührwerk versehenen Kessel während etwa vier Stunden auf 200° C. erhitzt. Die Mischung schmilzt bald zusammen, färbt sich intensiv rothgelb und nimmt schliesslich grünen Metallglanz an. Die Operation ist beendigt, wenn eine Probe sich nahezu vollständig in Wasser löst. Die Schmelze wird dann mit Wasser ausgekocht und die filtrirte Lösung nach dem Erkalten mit Natronsalpeter gefällt. Der Farbstoff scheidet sich dabei in orangegelben Flocken aus.

Das wie vorstehend erhaltene Salz des Metaxylylauramins ist in kaltem, mit Essigsäure schwach angesäuertem Wasser leicht löslich. Durch Mineralsäuren wird die Lösung beim Erwärmen schnell unter Rückbildung der Ketonbase und Abspaltung von Metaxylidin entfärbt. Der Farbstoff fixirt sich leicht auf animalischer Faser und tannirter Baumwolle mit goldgelber Farbe.

Nach demselben Verfahren liefert das Tetramethyl- bezw. Tetraäthyldiamidobenzophenon beim Erhitzen mit den Chlorhydraten von Kumidin und Orthotoluidin ähnliche goldgelbe Farbstoffe.

Die mit Anilin und Paratoluidin erzeugten Phenyl- bezw. Paratolylauramine färben orangeroth.

Der entsprechende Metaphenylendiaminfarbstoff ist orangebraun, die Alpha- und Betanaphtylauramine liefern bräunlichgelbe Nüancen.

Keines der vorstehend genannten substituirten Auramine hat sich bisher in krystallisirter Form erhalten lassen.

Bei ihrer Behandlung mit Mineralsäuren und Reductionsmitteln treten die beim Auramin beschriebenen charakteristischen Erscheinungen auf.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von reingelben basischen Farbstoffen (Auraminen) aus Tetramethyl- bezw. Tetraäthyldiamidobenzophenon durch Erhitzen mit Ammoniaksalzen oder Chlorzinkammoniak mit oder ohne Gegenwart von Chlorzink oder ähnlichen wasserentziehenden Mitteln.

2. Verfahren zur Darstellung der unter 1. genannten Farbstoffe durch direkte Einwirkung von Ammoniak auf die (in unserem Patent Nr. 27789 beschriebenen) Halogenderivate des Tetramethyl- bezw. Tetraäthyldiamidobenzophenons.

3. Verfahren zur Darstellung von goldgelben, orangerothen und braunen basischen Farbstoffen (substituirten Auraminen) durch Erhitzen von Tetramethyl- bezw. Tetraäthyldiamidobenzophenon mit den Chlorhydraten von Anilin, Para- und Orthotoluidin, Metaxylidin, Kumidin, Metaphenylendiamin, Alpha- und Betanaphtylamin mit oder ohne Gegenwart von Chlorzink und ähnlichen wasserentziehenden Mitteln.

4. Verfahren zur Darstellung der unter 3. genannten Farbstoffe durch direkte Einwirkung der unter 3. genannten aromatischen Amine auf die (in unserem Patent Nr. 27789 beschriebenen) Halogenderivate des Tetramethyl- bezw. Tetraäthyldiamidobenzophenons.

5. Verfahren zur Darstellung der unter 3. genannten substituirten Auramine durch Erhitzen der unter 1. genannten Auramine mit den unter 3. genannten aromatischen Aminen.

Eigenschaften. Die Zusammensetzung und das Verhalten des Auramins wurden eingehend von C. Gräbe[1]) und W. Fehrmann[2]) untersucht. Nach denselben ist das vollwerthige Auramin (Auramin O des Handels) das salzsaure Salz der Auraminbase. Fehrmann schlug vor, letztere als Auramin zu bezeichnen. Dagegen will Gräbe diese Bezeichnung für die anderen Salze der Auraminbase und deren phenylirten oder äthylirten Derivate anwenden. Letzterer Vorschlag ist dem Folgenden zu Grunde gelegt.

Das Handelsprodukt (Auramin O) bildet ein schwefelgelbes Pulver, welches schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich ist. Beim Umkrystallisiren aus Wasser darf man die Temperatur nicht über 70° halten, da sonst Zersetzung eintritt. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt es in gelben Blättchen, welche unter dem Mikroskop als sechsseitige Tafeln erscheinen. In Alkohol ist das Auramin leicht löslich und krystallisirt daraus in prachtvollen, gold-

---

1) Monit. 1887, 600; Ber. (1887) 20, 3260. — 2) Ber. (1887) 20, 2844.

gelben Blättchen. Es schmilzt bei 267°. Beim Kochen der wässerigen Lösung entsteht Tetramethyldiamidobenzophenon[1]) und Salmiak. Rascher vollzieht sich diese Reaktion durch Mineralsäuren. Die koncentrirte, heisse, dunkelbraungelb gefärbte Lösung des Auramins zeigt ein sehr charakteristisches Spektrum, welches aus zwei hellen Bändern besteht. Hiervon liegt das eine, sehr glänzende, im Roth vom 28. bis 42. Theilstrich der Bunsen-Kirchhoff'schen Skala, das andere weniger intensive im Gelb vom Theilstrich 52 bis 56. Beim Verdünnen der Lösung verbreitern sich die Bänder und verschmelzen. Auf Zusatz von Natronlauge zu der wässerigen Lösung des Auramins fällt ein weisser Niederschlag, welcher in Aether löslich ist; die ätherische Lösung färbt sich auf Zusatz von Essigsäure gelb. Dieser Niederschlag besteht aus einem Gemenge von Tetramethyldiamidobenzophenon und der Base des Auramins: $C_{17}H_{21}N_3$. Letztere wird rein erhalten, wenn man aus Alkohol umkrystallisirtes Auramin in der Kälte mit Ammoniak zersetzt. Die Base ist gefällt oder krystallisirt weiss; färbt sich aber am Licht im Exsiccator über Kalk rasch gelb. Sie schmilzt bei 136° und ist reichlich in Alkohol und leicht in Aether löslich, während das Keton sich darin kaum löst. In koncentrirter Schwefelsäure löst sich das Auramin ohne Farbe; beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung blassgelb. Jodkalium fällt aus den wässerigen Auraminlösungen das schwerlösliche, charakteristische jodwasserstoffsaure Auramin: $C_{17}H_{21}N_3HJ$, als einen gelben Niederschlag, welcher aus mikroskopischen, büschelförmig vereinigten Säulen besteht. Das kein Krystallwasser enthaltende Salz schmilzt bei 267 bis 268°. Rhodankalium liefert mit Auraminlösungen das bei 200 bis 210° schmelzende Auraminsulfocyanat: $C_{17}H_{21}N_3.CNSH + H_2O$. Durch Natriumamalgam wird die Auraminbase in alkoholischer Lösung zu dem bei 135° schmelzenden Leukauramin:

$$C_{17}H_{23}N_3 = CH\begin{cases}C_6H_4N(CH_3)_2\\NH_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{cases},$$

reducirt, welches aus Alkohol in farblosen Krystallen sich abscheidet. Uebergiesst man das Leukauramin mit Eisessig, so entsteht eine intensiv blaue Flüssigkeit. In geschmolzenem Phenol löst es sich mit blauer Farbe, während die Auraminbase sich mit gelber Farbe auflöst. In Wasser ist das Leukauramin kaum, in Alkohol ziemlich schwer (schwerer als die Auraminbase) löslich. Versetzt man eine Lösung von Leukauramin in Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat-

---

[1]) Der Schmelzpunkt dieser Base liegt nach Gräbe bei 174° (Quecksilberfaden des Thermometers ganz im Bade).

lösung, so wird die letztere schnell entfärbt und man erhält eine Flüssigkeit, welche die gelbe Farbe des Auramins besitzt. Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff wandeln das Auramin in das bei 202° schmelzende Tetramethyldiamidothiobenzophenon um.

Wird das Auramin unter Druck mit 4 Thln. Salzsäure auf 200 bis 210° erhitzt, so entsteht Anilin, Monomethylanilin, Amidobenzoësäure und Diamidobenzophenon.

Anwendung. Das Auramin wird besonders zum Färben von Baumwolle, Seide und Papier benutzt; für Wolle wird es weniger angewendet.

Auf 1 kg Seide nimmt man[1] z. B. 10 Liter Wasser und 15 g Farbstoff in 5 Liter Wasser gelöst und filtrirt. Man geht bei 35° C. ein, erwärmt bis 75° C., spült und zieht dann kalt durch 10 Liter Wasser und 10 ccm Essigsäure von 7° Bé. Man windet aus und trocknet.

Zum Färben von Wolle werden z. B. auf 5 kg Wolle 60 Liter Wasser und eine filtrirte Lösung von 75 g Farbstoff in 20 Liter heissem Wasser angewendet. Man geht mit der Wolle bei 35° ein und erwärmt bis zum Kochen.

Baumwolle wird zunächst mit Tannin und Brechweinstein gebeizt. Man nimmt z. B. auf 10 kg Baumwolle 75 Liter Wasser von 75° C. und 500 g Tannin und beizt dieselbe während vier Stunden. Nach dem Auswinden bringt man sie direkt in eine 50° C. warme Lösung von 250 g Brechweinstein in 75 Liter Wasser, zieht $^1/_4$ Stunde um, wäscht und färbt in 75 Liter Wasser, versetzt mit einer Auflösung von 150 g Farbstoff in 25 Liter Wasser. Man geht bei 30 bis 35° C. ein, zieht eine halbe bis dreiviertel Stunde um, windet aus und trocknet.

Phenylauramin: $C_{23}H_{25}N_3 = C\begin{cases} C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ N.C_6H_5 \\ C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{cases}$.

Das salzsaure Salz dieser Base wird erhalten durch Zusammenschmelzen von Tetramethyldiamidobenzophenon mit salzsaurem Anilin oder besser durch Erwärmen von Auramin (Chlorhydrat) mit Anilin auf ca. 180°. Es ist wenig in reinem Wasser, reichlicher in essigsäurehaltigem Wasser und Alkohol löslich. Die freie Base ist in Wasser und Aether unlöslich. Durch Salzsäure wird sie unter Aufnahme von Wasser in Anilin und Tetramethyldiamidobenzophenon zerlegt.

[1] Beispiele zu den Gebrauchsanweisungen der Badischen Anilin- und Sodafabrik. Ueber die Anwendung des Auramins zum Druck vergl. C. Köchlin, Wagner's Jahresb. 1884, 1138.

Einunddreissigstes Kapitel.

Triphenylmethanfarbstoffe. — Malachitgrün. — Brillantgrün. — Victoriagrün 3 B. — Lichtgrün S F. — Anhang: Chinolinroth.

7. Triphenylmethanfarbstoffe.

Von dem Kohlenwasserstoff Triphenylmethan: $CH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{cases}$ (vergl. Bd. I, S. 190, 419 und 788), leitet sich eine grössere Anzahl von Farbstoffen ab, welche sämmtlich als Anhydride von Derivaten des Triphenylkarbinols: $C(OH)\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{cases}$ (Bd. I, S. 652), aufzufassen sind.

Typische Vertreter der verschiedenen Klassen der Triphenylfarbstoffe sind das Malachitgrün, das p-Fuchsin, die p-Rosolsäure und das Fluoresceïn. Die Konstitutionsformeln derselben sind folgende:

$$C\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2Cl\end{cases}$$

(Malachitgrün, als Chlorhydrat)

$$C\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2Cl\end{cases}$$

(p-Fuchsin, als Chlorhydrat)

$$C\begin{cases}C_6H_4.OH\\C_6H_4.OH\\C_6H_4.O\end{cases}$$

(p-Rosolsäure)

$$C\begin{cases}\left.\begin{matrix}C_6H_3(OH)\\C_6H_3(OH)\end{matrix}\right\}O\\C_6H_4.CO.O\end{cases}$$

(Fluoresceïn)

Die Monoderivate des Triphenylkarbinols bilden keine brauchbaren Farbstoffe. Letztere entstehen vielmehr erst, wenn zwei und mehr Amido-, resp. Hydroxylgruppen vorhanden sind.

a) Gruppe des Malachitgrüns.

Malachitgrün [A]: $C_{69}H_{79}N_6OCl_7Zn_2$ oder $C_{52}H_{54}N_4O_{12}$. Der auch unter den Marken Viktoriagrün [B], Neugrün [By], Solid-

grün [C], Vert Diamant [Mo] in den Handel kommende, sonst aber auch noch Bittermandelölgrün, Echtgrün, Benzoylgrün oder Benzalgrün genannte Farbstoff bildet gewöhnlich entweder das Chlorzinkdoppelsalz oder Oxalat des Tetramethyldi-p-amidotriphenylkarbinols. Seltener wird das in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Pikrat: Malachitgrün spritlöslich [A] benutzt. Auch das Eisenchloriddoppelsalz [1]) soll im Handel vorkommen. Das Chlorzinkdoppelsalz besitzt die obige empirische Formel gleich $3(C_{23}H_{25}N_2Cl) + 2ZnCl_2 + 2H_2O$. Die Konstitutionsformel ist folgende:

$$3\,C\left\{\begin{array}{l} C_6H_5 \\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2 \\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2.Cl \end{array}\right. + 2ZnCl_2 + H_2O.$$

Dem Oxalat kommt ausser der obigen empirischen Formel $= 2C_{23}H_{24}N_2 + 3C_2H_2O_4$ die Konstitutionsformel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C\left\{\begin{array}{l} C_6H_4.N(CH_3)_2.H_2C_2O_4 \\ C_6H_4.N(CH_3)_2.O.CO \end{array}\right. \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5.C\left\{\begin{array}{l} C_6H_4.N(CH_3)_2.O.CO \\ C_6H_4.N(CH_3)_2.H_2C_2O_4 \end{array}\right. \end{array}$$

zu.

Geschichte. Im Jahre 1877 beobachtete O. Fischer [2]), dass die Salze des aus Bittermandelöl, Dimethylanilin und Chlorzink gebildeten Tetramethyldiamidotriphenylmethans (vergl. Bd. I, S. 419), namentlich das salzsaure, schwefelsaure und salpetersaure sich besonders in alkoholischer Lösung rasch zu schönen blaugrünen Farbstoffen oxydiren.

Anfangs 1878 entdeckte O. Döbner [3]), dass man durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink direkt einen grünen Farbstoff herstellen kann, welcher sich vor dem Methylgrün durch seine Beständigkeit auszeichnet. Die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation liess sich diese Methode patentiren [4]) und stellte den Farbstoff, welchen sie als Malachitgrün in den Handel brachte, im Grossen dar. Bald darauf wurde jedoch auch das Bittermandelölverfahren Fischer's so weit ausgebildet, dass nach demselben der Farbstoff fabricirt werden konnte [5]). Nach der letzteren Methode wird der Farbstoff heute ausschliesslich dargestellt.

---

[1]) Vergl. Benedikt, Die künstlichen Farbstoffe S. 92. — [2]) Ber. (1877) 10, 1624; vergl. ibid. (1876) 9, 1753; (1877) 10, 952; (1878) 11, 950; (1879) 12, 791, 796, 1684, 1693; (1880) 13, 665; Ann. (1881) 206, 83. — [3]) Ber. (1878) 11, 1236; (1879) 12, 1462; (1880) 13, 610, 2222; (1882) 15, 232; Ann. (1883) 217, 223. — [4]) D. R.-P. Nr. 4332 vom 26. Februar 1878. — [5]) Ber. (1879) 12, 796.

Der Farbstoff bildet sich bei gemässigter Oxydation von Tetramethyldiamidotriphenylmethan [O. Fischer[1])] mit Chloranil, Kaliumpermanganat, Kaliumdichromat oder besser Braunstein oder Bleisuperoxyd und Schwefelsäure oder Salzsäure.

Er entsteht ferner bei der Einwirkung von Benzotrichlorid [O. Döbner[2])], Benzoylchlorid [O. Fischer[3])] oder Benzoësäureanhydrid [O. Fischer[4])] in Gegenwart von Chlorzink auf Dimethylanilin:

$$C_6H_5.CCl_3 + 2\,C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_{23}H_{24}N_2 + 3\,HCl,$$
$$C_6H_5.COCl + 2\,C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_{23}H_{24}N_2 + H_2O + HCl,$$
$$(C_6H_5.CO)_2O + 4\,C_6H_5.N(CH_3)_2 = 2\,C_{23}H_{24}N_2 + 3\,H_2O.$$

Das Malachitgrün kann ferner nach dem Patent Nr. 27 789 der Badischen Anilin- und Sodafabrik hergestellt werden, wenn man das aus Dimethylamidobenzophenon und Phosphorchlorür herstellbare Chlorid: $CCl_2{<}{C_6H_4N(CH_3)_2 \atop C_6H_5}$, mit Dimethylanilin zusammenbringt.

Darstellung[5]). *I. Bittermandelölverfahren.* Um zunächst die Leukobase des Malachitgrüns, das Tetramethyldiamidotriphenylmethan, zu erhalten, wird 1 Mol. Benzaldehyd mit 2 Mol. Dimethylanilin kondensirt. Als Kondensationsmittel kann Chlorzink, Oxalsäure, Salzsäure, Schwefelsäure oder Natriumdisulfat dienen. Man bringt z. B. 100 kg Dimethylanilin und 40 kg Bittermandelöl in einen mit Rührwerk versehenen doppelwandigen Kessel, rührt das Gemenge gut durch einander und setzt in der Zeit von zwei Stunden 40 kg trockenes, pulverförmiges Chlorzink hinzu. Hierauf wird der Kessel geschlossen und einen Tag auf 90°, dann einen zweiten Tag auf 100 bis 110° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird darauf in einen Destillirapparat gebracht, um die unveränderten Oele abzublasen. Dann wird die flüssige Chlorzinklauge von der Leukobase getrennt und letztere gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute beträgt ca. 125 kg Leukobase. — Zur Ueberführung in die Farbbase, das Tetramethyldiamidotriphenylkarbinol, werden 33 kg Leukobase zunächst in 200 Liter Wasser und 25 kg Salzsäure von 21° B. aufgelöst, dann mit 31 kg Essigsäure von 40 Proc. versetzt und in das Gemenge sehr rasch eine Paste aus Bleisuperoxyd, welche aus 22,5 kg Bleiglätte, 42 kg Essigsäure von 40 Proc. und 27 kg Chlorkalk hergestellt wurde, eingerührt. Nach erfolgter Oxydation wird das Blei durch eine Auflösung von 24 kg Natriumsulfat in 100 Liter Wasser ausgefällt, und nach zwölfstündigem Stehen filtrirt. Aus dem Filtrat wird der Farbstoff durch Zusatz von 20 kg

---

1) Ber. (1878) 11, 951; Ann. (1881) 206, 129; vergl. D. R.-P. Nr. 11 412 der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning. — 2) Ber. (1878) 11, 1236, 2274; (1879) 12, 1010; (1880) 13, 2222; Ann. (1883) 217, 223. — 3) Ibid. (1878) 11, 952; (1879) 12, 797. — 4) Ibid. (1880) 13, 809; Ann. (1881) 206, 137. — 5) Die hier gegebene Beschreibung des Verfahrens ist einem Aufsatze von O. Mühlhäuser: „Ueber die Industrie des Bittermandelölgrüns" entnommen [Dingl. (1887) 263, 249 ff.]. Selbstverständlich ist sie nur als ein Beispiel für den Gang eines fabrikatorischen Verfahrens zu betrachten.

Chlorzink und 175 kg Kochsalz niedergeschlagen und nach zwölfstündigem Stehen filtrirt. Der wesentlich aus dem Chlorzinkdoppelsalz des Farbstoffs und Harz bestehende Rückstand wird hierauf in 800 Liter heissem Wasser aufgelöst, dann mit ca. 200 Liter kaltem Wasser versetzt, nach dem Erkalten auf 40° filtrirt und mit 33 kg Ammoniak versetzt. Hierdurch wird die Base des Malachitgrüns als eine röthliche harzige Masse ausgefällt. Sie wird in Oxalsäurelösung aufgelöst und der Krystallisation überlassen.

II. Benzotrichloridverfahren. Dasselbe ist in dem Patent Nr. 4322 der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation beschrieben. Dieses Patent, betitelt: Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf aromatische tertiäre Amine und Phenole, lautet, so weit es sich auf die Farbstoffe aus tertiären Aminen bezieht, wie folgt:

Alle aromatischen sogenannten tertiären Monamine, als deren Typen das Dimethylanilin (Dimethylphenylamin) und Methyldiphenylamin zu betrachten sind, liefern bei der Einwirkung von Benzotrichlorid bei Anwesenheit von Metallchloriden grüne Farbstoffe, welche ähnlich den Nüancen des Methylgrüns färben, mit demselben jedoch nicht identisch sind, und sich von ihm besonders durch grosse Widerstandsfähigkeit gegen höhere Temperaturen auszeichnen.

Die Gegenwart von Metallchloriden ist hierbei zur Bildung geringerer Mengen des Farbstoffes nicht unumgänglich erforderlich, da schon bei der Einwirkung des Benzotrichlorids auf die Amine allein eine grüne Färbung zu beobachten ist; sie ist aber nöthig, wenn die Umwandlung der angewendeten Materialien in Farbstoff eine möglichst vollständige werden soll.

Zur fabrikmässigen Darstellung des Farbstoffes aus Dimethylanilin werden 3 Theile Dimethylanilin, 2 Theile Benzotrichlorid und $1\frac{1}{2}$ Theile festes Chlorzink in einem emaillirten Gefäss unter Umrühren drei Stunden lang auf 110° C. erhitzt; die erhaltene Schmelze wird in geeigneten Gefässen durch Destillation mit Wasserdampf von den flüchtigen Beimengungen gereinigt, der Rückstand durch viel kochendes Wasser ausgezogen, und die filtrirte Lösung mit Kochsalz ausgefällt.

Der so erhaltene Farbstoff ist, in Wasser oder Spiritus gelöst, direkt für die Zwecke der Färberei und Druckerei brauchbar.

In ganz derselben Weise lässt sich Methyldiphenylamin in einen grünen Farbstoff umwandeln.

Bei Anwendung grosser Mengen erscheint es passend, die sehr energische Reaction durch indifferente feste oder flüssige Vertheilungsmittel, wie Sand, Salz oder Kohlenwasserstoffe, zu mässigen.

Die Farbbase des Malachitgrüns, das Tetramethyldi-p-amidotriphenylkarbinol: $C_{23}H_{26}N_2O = C(OH)\begin{cases} C_6H_5 \\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2, \\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2 \end{cases}$ lässt sich auf Zusatz von Natronlauge zu ihren Salzen in Gestalt eines schwach röthlichen Niederschlags abscheiden. Sie wird am besten rein dargestellt, wenn man ihr gut krystallisirendes, oxalsaures Salz mit Ammoniak versetzt, die abgeschiedene Base abfiltrirt, abpresst, trocknet und aus Benzol umkrystallisirt. Von Wasser wird sie kaum aufgenommen, in kochendem Wasser schmilzt sie. Sie ist leicht in kaltem Alkohol mit grüner Farbe löslich, frisch

gefällt auch in Aether. In krystallisirter Form wird sie von Aether nur schwer gelöst. In Schwefelkohlenstoff und Aceton ist sie ziemlich löslich. Von Benzol oder Petroleumäther wird sie in der Hitze leicht, in der Kälte weniger leicht aufgenommen. Beim langsamen Verdunsten der Lösung in Benzol krystallisirt sie in farblosen, würfelförmigen, bei 132° schmelzenden Krystallen.

Zink und Salzsäure verwandelt sie in Tetramethyldiamidotriphenylmethan. Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° wird sie nicht verändert (Unterschied von Methylgrün). Salzsäure verwandelt sie bei 250° in Dimethylamidobenzophenon (Schmelzpunkt 90°). Schwefelsäure führt sie in Sulfosäuren über, von denen bisher die Monosulfosäure näher untersucht wurde. Mit rauchender Salpetersäure entsteht ein neutraler Nitrokörper, der wahrscheinlich sechs Nitrogruppen enthält. Bei gemässigter Einwirkung wird der unten beschriebene Mononitrokörper gewonnen. Beim Erhitzen der Base mit Alkohol auf 110 bis 120° entsteht der bei 162° schmelzende Aethyläther. Mit Jodmethyl vereinigt sich die Base zu dem bei 171 bis 172° schmelzenden Jodmethylat: $C_{23}H_{26}N_2O.2\,CH_3J$.

Salze[1]). Die Base löst sich in Säuren in der Kälte fast farblos auf; erst beim Erwärmen tritt Grünfärbung hervor, wobei ein Molekül Wasser abgespalten wird. Die Base vereinigt sich mit Säuren in mehreren Verhältnissen zu Salzen. Diejenigen Salze, welche sie mit organischen Säuren bildet, sowie die neutralen Salze der Mineralsäuren, besitzen eine prachtvoll grüne Farbe. Ihre Lösungen färben die thierische Faser, Jute und gebeizte Baumwolle intensiv smaragdgrün. Die meisten Salze, z. B. das salzsaure, das salpetersaure, das schwefelsaure oder das essigsaure Salz sind in Wasser sehr leicht löslich; das Oxalat ist schwieriger löslich, am schwierigsten das Pikrat. Ausserdem entstehen mit einem Ueberschuss von Mineralsäure noch rothgelbe, saure Salze, welche auf Zusatz von Wasser wieder in die neutralen Salze übergehen.

Das in Wasser fast unlösliche Pikrat krystallisirt aus Benzol in goldgelben Nadeln. Das Sulfat: $C_{23}H_{24}N_2.H_2SO_4$, krystallisirt entweder in dicken, wasserfreien Krystallen oder mit 1 Mol. H_2O in kantharidenglänzenden Nadeln.

Die Zusammensetzung des metallisch grünglänzende Blättchen bildenden Oxalats oder des in messinggelben Prismen krystallisirenden Chlorzinkdoppelsalzes ist bereits oben angegeben worden. Diese beiden Salze kommen besonders in den Handel.

---

[1]) E. und O. Fischer, Ber. (1879) 12, 2348; O. Fischer, Ann. (1881) 206, 129; Ber. (1881) 14, 2520; O. Döbner, ibid. (1880) 13, 2222; Ann. (1883) 217, 251.

Der Farbstoff ist in Wasser, Aethylalkohol und Amylalkohol löslich. Auf Zusatz von Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure zu der wässerigen Lösung tritt eine rothgelbe Färbung ein. Auf Zusatz von Natronlauge zu der wässerigen Lösung wird die Farbbase (s. o.) als rothbrauner Niederschlag ausgefällt; letztere wird von Aether aufgenommen; die ätherische Lösung färbt sich auf Zusatz von Essigsäure grün. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelber Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser wird diese Lösung erst gelbgrün, dann grün. Chlorkalk entfärbt die wässerige Lösung des Farbstoffs sofort.

Anwendung. Zur Bereitung des Färbebades übergiesst man 1 Thl. Farbstoff mit ca. 200 Thln. kochendem Wasser und rührt bis zur völligen Auflösung um. Zur besseren Auflösung kann man auch mit etwas Essigsäure und kaltem Wasser anrühren und dann kochendes Wasser zusetzen.

Seide wird in einem lauwarmen Seifenbade oder ungebrochenen Bastseifenbade ausgefärbt, gespült und mit Essigsäure kalt avivirt.

Wolle wird direkt unter Zusatz von wenig schwefelsaurer Thonerde oder von Weinsteinpräparat gefärbt. Zur Erzielung von gesättigten Tönen ist ein Vorbeizen mit unterschwefligsaurem Natrium und Salzsäure erforderlich.

Baumwolle wird vor dem Ausfärben mit Tannin und Brechweinstein gebeizt und kalt oder höchstens lauwarm gefärbt.

Jute färbt sich direkt ohne Beize.

Homologe und Derivate des Malachitgrüns.

Ersetzt man in einem der beiden oben beschriebenen Verfahren der Malachitgründarstellung das Dimethylanilin durch Diäthylanilin oder andere tertiäre, vom Anilin oder o-Toluidin sich ableitende Basen, so entstehen ebenfalls grüne, basische Farbstoffe, welche dem Malachitgrün ganz analog sind. Von derartigen Verbindungen wird bisher nur das aus Diäthylanilin entstehende Brillantgrün im Grossen dargestellt.

Ferner kann man durch Ersatz des Bittermandelöls durch dessen Chlor-, Nitroderivate oder dessen Sulfosäure und Kombination dieser Derivate mit Dimethylanilin, resp. analogen tertiären Basen Chlor-, Nitroderivate oder Sulfosäure des Tetramethyldiamidotriphenylmethans, resp. analoger Verbindungen erhalten, welche sich durch Oxydation in die entsprechenden Derivate des Malachitgrüns etc. überführen lassen.

Die Nitro- und Sulfoderivate der Leukobasen lassen sich ferner auch durch Nitriren oder Sulfuriren der Leukobasen erhalten. Selbstverständlich kann man sich in einigen Fällen zur Darstellung von Derivaten des Malachitgrüns, z. B. von Chlorderivaten, auch der betreffenden Derivate des Benzotrichlorids bedienen.

Von den Derivaten des Malachitgrüns, resp. analoger Farbstoffe, kommen jetzt nur ein Chlorderivat, das Viktoriagrün 3B, und zwei Sulfoderivate, nämlich das Lichtgrün SF und das Guineagrün, in den Handel.

Obwohl keiner der eben genannten Farbstoffe unter Patentschutz steht, so sollen doch der Vollständigkeit wegen hier diejenigen Patente kurz ihrem Inhalte nach aufgeführt werden, welche Verfahren zur Darstellung von Derivaten des Malachitgrüns betreffen.

D. R.-P. Nr. 4988 vom 6. Juni 1878. — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. — Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der gechlorten Benzotrichloride auf aromatische tertiäre Monamine und Phenole.

An Stelle des Benzotrichlorids in P. R. 4322 können auch gechlorte Benzotrichloride genommen werden.

D. R.-P. Nr. 6714 vom 27. Oktober 1878. — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. — Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren aus den grünen Farbstoffen, welche durch Einwirkung von Benzotrichlorid oder gechlorten Benzotrichloriden auf aromatische, tertiäre Amine bei Gegenwart von Metallchloriden gebildet werden.

Die aus Benzotrichlorid und tertiären, aromatischen Monaminen vom Typus des Dimethylanilins und Methyldiphenylamins entstehenden grünen Farbstoffe werden mittelst gewöhnlicher oder rauchender Schwefelsäure in Sulfosäuren umgewandelt.

D. R.-P. Nr. 10 410 vom 10. Juni 1879. — Bindschedler und Busch. — Umwandlung des Tetramethyldiamidotriphenylmethans in eine Sulfosäure und Ueberführung dieser Sulfosäure durch Oxydationsmittel in einen grünen Farbstoff.

Tetramethyldiamidotriphenylmethan aus Dimethylanilin, Bittermandelöl und Chlorzink wird mit 5 Thln. englischer oder der äquivalenten Menge rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade in eine Sulfosäure umgewandelt, deren Natronsalz bei der Oxydation mit Braunstein oder Bleisuperoxyd in schwach essigsaurer Lösung in den Farbstoff übergeht.

D. R.-P. Nr. 14 944 vom 3. April 1880 (Zusatz zu Nr. 10 410). — Bindschedler und Busch. — Neuerungen in der Umwandlung des Tetramethyldiamidotriphenylmethans in eine Sulfosäure und Ueberführung dieser Sulfosäure durch Oxydationsmittel in einen grünen Farbstoff.

Ausser der aus Dimethylanilin und Benzaldehyd entstehenden Leukobase können noch folgende Triphenylmethanverbindungen in Sulfosäuren verwandelt werden, durch deren Oxydation Farbstoffe entstehen:

1. Kondensationsprodukte von Benzaldehyd oder Derivaten desselben (z. B. des Salicylaldehyds, Nitrobenzaldehyds) mit Dialkylderivaten des Anilins und seiner Homologen, wie Diäthylanilin, Diäthyltoluidin, Dibenzylanilin, Methyldiphenylamin etc.

2. Basen, die durch Ersetzung der Methylgruppen des Tetramethyldiamidotriphenylmethans durch andere Alkoholradikale mittelst Einwirkung von Alkylhalogenen, z. B. Bromäthyl oder Chlorbenzyl etc., entstehen.

3. Basen, welche durch Ersetzung von Phenylwasserstoff im Tetramethyldiamidotriphenylmethan durch Halogene oder die Nitrogruppe entstehen.

D. R.-P. Nr. 18959 vom 21. Juli 1881 (2. Zusatz zu Nr. 4322). — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. — Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung grüner Farbstoffe aus tertiären Phenylaminen.

Ausser Dimethylanilin und Methyldiphenylamin lassen sich mit Benzotrichlorid und Chlormetallen noch folgende Basen in grüne Farbstoffe umwandeln: Methylamylanilin, Aethylamylanilin, Diamylanilin, Methylbutylanilin, Aethylbutylanilin, Butylamylanilin, Dibutylanilin, Methyläthylanilin, Diäthylanilin. Statt Benzotrichlorid können auch die gechlorten Benzotrichloride, statt Chlorzink die im Hauptpatent genannten anderen Chlormetalle verwendet werden.

Die Darstellung der entsprechenden Farbstoffe aus den anderen oben angeführten tertiären Aminen erfolgt genau wie es für das Methylamylanilin beschrieben wurde.

Die Sulfosäuren der nach dieser Methode dargestellten Farbstoffe aus Methylamylanilin, Aethylamylanilin, Diamylanilin, Methylbutylanilin, Aethylbutylanilin, Amylbutylanilin, Dibutylanilin, Methyläthylanilin und Diäthylanilin werden nach folgender Methode dargestellt.

Die Farbbasen oder deren Salze werden durch Behandlung mit koncentrirter oder rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäuremonochlorhydrin in derselben Weise, wie im Hauptpatent beschrieben, in die Sulfosäuren verwandelt.

D. R.-P. Nr. 25373 vom 1. August 1882. (Erloschen.) — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. — Verfahren zur Darstellung der Metasulfosäure des Malachitgrüns und homologer Farbstoffe durch Oxydation der bei Einwirkung tertiärer Monamine auf Benzaldehydmetasulfosäure gewonnenen Leukobasen.

Benzaldehydsulfosäure wird mit Dimethylanilin, Diäthylanilin oder Methyldiphenylamin kondensirt und die erhaltene Leukosulfosäure oxydirt.

D. R.-P. Nr. 25827 vom 23. Juni 1883. — O. Fischer. — Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher, blaugrüner Farbstoffe aus Trichlorbenzaldehyd.

Der bei 110 bis 111° schmelzende Trichlorbenzaldehyd, welcher aus dem bei 280° siedenden Trichlorbenzalchlorid und Schwefelsäure entsteht, wird mit der doppelten bis dreifachen Menge Dimethylanilin und einem Kondensationsmittel auf dem Wasserbade kondensirt. Dabei entsteht eine bei 128 bis 129° schmelzende Leukobase von der Formel $C_{23}H_{23}Cl_3N_2$, welche durch Oxydation in einen blaugrünen Farbstoff übergeht.

D. R.-P. Nr. 27275 vom 15. September 1883. (Erloschen.) — Farbwerk Griesheim a. M., Dittler und Co. — Verfahren zur Darstellung blaugrüner Farbstoffe, chlorirter und bromirter Methyl- bez. Aethylbittermandelölgrüne.

Blaugrüne Farbstoffe werden aus Methylbittermandelölgrün oder Aethylbittermandelölgrün erhalten, wenn man diese Farbstoffe in Wasser löst und die Lösungen mit Essigsäure und Chlorkalk oder einer Auflösung von Brom in Natronlauge behandelt.

Z. B. werden 25 kg oxalsaures Tetramethyldiamidotriphenylkarbinol in 1000 Liter kaltem Wasser gelöst und mit 50 kg Essigsäure angesäuert. Hierzu lässt man 7 kg geschlämmten Chlorkalk rasch zufliessen. Nach $^{1}/_{2}$stündigem Stehen wird filtrirt. Das Filtrat wird mit Ammoniak versetzt, die abfiltrirte Farbbase getrocknet, dann in Salzsäure gelöst und mit Kochsalz der Farbstoff ausgefällt. Ein blauerer Farbstoff wird mit 20 kg Chlorkalk erhalten. Zum Bromiren löst man 53 kg Oxalat in 1000 Liter Wasser, säuert mit 100 kg Salzsäure an und versetzt mit einer Lösung von 18 kg Brom in Natronlauge, dann sofort mit Ammoniak. Weitere Behandlung wie oben.

Brillantgrün: $$C_{27}H_{34}N_2O_4S = C\begin{cases}C_6H_5\\ C_6H_4N(C_2H_5)_2\\ C_6H_4N(C_2H_5)_2.SO_4H\end{cases}$$

Der auch unter den Namen Neuviktoriagrün, Aethylgrün, Smaragdgrün oder Solidgrün in den Handel kommende Farbstoff ist gewöhnlich das Sulfat des Tetraäthyldi-p-amidotriphenylkarbinols; seltener wird das Oxalat:

$$C_{29}H_{36}N_2O_5 = C\begin{cases}C_6H_5\\ C_6H_4.N(C_2H_5)_2\\ C_6H_4.N(C_2H_5)_2.COO.COOH + H_2O\end{cases}$$

verwendet. Der Farbstoff wurde 1879 von Bindschedler und Busch und 1880 von der Badischen Anilin- und Sodafabrik hergestellt und ist später von O. Döbner[1]) und O. Fischer[2]) wissenschaftlich untersucht worden.

Er wird in analoger Weise wie das Malachitgrün hergestellt[3]). Als Sulfat bildet er goldglänzende Krystalle (Handelswaare); das Oxalat krystallisirt in grossen, goldglänzenden, aus dicken Prismen zusammengesetzten Krystallaggregaten. In gepulvertem Zustande über Schwefelsäure oder Kalk getrocknet verliert das Oxalat seinen Goldglanz und wird allmählich matt blaugrün.

Die Reaktionen des Brillantgrüns stimmen mit denen des Malachitgrüns überein. Auch die Anwendung in der Färberei ist dieselbe, nur ist zu bemerken, dass die Nüance gelber als die des Malachitgrüns ist.

---

[1]) Ber. (1880) 13, 2229. — [2]) Ber. (1881) 14, 2520. — [3]) Vergl. O. Mühlhäuser, Dingl. pol. J. (1887) 263, 260.

Viktoriagrün: 3 B [B]: $C_{23}H_{23}N_2Cl_3 = C\begin{cases} C_6H_3Cl_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2.Cl \end{cases}$

Dieser auch als Neu-Solidgrün 3 B [Bi] in den Handel kommende Farbstoff kann nach dem Patent 4988 der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation durch Einwirkung von gechlortem Benzotrichlorid auf Dimethylanilin erhalten werden. Man stellt ihn jedoch durch Kondensation von Dichlorbenzaldehyd mit Dimethylanilin und Oxydation der so gebildeten Leukobase dar.

Das Handelsprodukt bildet ein metallisch grünglänzendes Krystallpulver, welches sehr wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser mit grünblauer Farbe löslich ist; heisse Lösungen gestehen beim Erkalten gallertartig. In Alkohol ist der Farbstoff mit grünblauer Farbe löslich. Salzsäure färbt die wässerige Lösung gelb, Natronlauge rothgelb. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelber Farbe. Der Farbstoff färbt Seide, Wolle und mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle grün. Die Nüance ist bläulicher als die des Malachitgrüns. Der Farbstoff eignet sich auch für Lackfarben.

Nitro- und Amidoderivate des Bittermandelölgrüns.

o-Nitrobittermandelölgrün[1]): $C_{23}H_{25}N_3O_3$ (als Farbbase), entsteht durch Oxydation des o-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethans (Bd. I, 420).

Man suspendirt die krystallisirte Nitroleukobase in Wasser, setzt die zur Salzbildung und Zersetzung nöthige Menge (3 Mol.) 50procentiger Schwefelsäure zu und trägt in die klare, kalte Lösung langsam und unter starkem Umschütteln etwas mehr als die berechnete Menge Bleisuperoxyd ein. Hierauf wird das Gemenge noch einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann von dem Bleisulfat abfiltrirt und die Lösung mit Kochsalz versetzt. Der Farbstoff scheidet sich aus und wird abfiltrirt. Will man die Farbbase darstellen, so löst man den grünen Niederschlag in heissem Wasser auf, versetzt das Filtrat im Scheidetrichter mit Natronlauge und schüttelt die erkaltete Flüssigkeit, in der die Farbbase suspendirt ist, mit Aether oder Benzol aus. Aus der mit Aetzkali getrockneten und koncentrirten ätherischen Lösung scheidet sich die Farbbase in kleinen, rothgelben, stark glänzenden Krystallen ab. Auch aus der Benzollösung lassen sich schöne Krystalle gewinnen.

Die Farbbase ist leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Aether oder Alkohol, schwer löslich in Ligroïn. Sie krystallisirt aus wasserfreiem Aether in stark glänzenden, bei 163° schmelzenden Krystallen. Die gefärbten neutralen Salze zeigen ein intensives Grün mit stark bläulicher Nüance.

---

[1]) O. Fischer und C. Schmidt, Ber. (1884) 17, 1890.

p-Nitrotetramethyldi-p-amidotriphenylkarbinol:

$$C(OH)\left\{\begin{array}{l}[1]CH_4[4]NO_2 \\ [1]CH_4[4]N(CH_3)_2 , \\ [1]CH_4[4]N(CH_3)_2\end{array}\right.$$

entsteht nach O. Fischer[1]) bei der Oxydation des p-Nitrotetramethyl-di-p-amidotriphenylmethans (Bd. I, 421) in schwefelsaurer Lösung mit fein gepulvertem Braunstein bei 40 bis 50°. Derselbe Körper wird wahrscheinlich auch erhalten, wenn man nach Bindschedler und Busch[2]) Tetramethyldiamidotriphenylkarbinol in einer Lösung von koncentrirter Schwefelsäure mit Salpetersäure behandelt. Der Farbstoff zeichnet sich vor allen anderen bekannten grünen Farbstoffen der Rosanilingruppe durch eine brillante stark gelbe Nüance aus. Er findet keine Anwendung in der Färberei.

Darstellung. 1. 1 Thl. trockenes, einfach salpetersaures Tetramethyldiamidotriphenylkarbinol wird langsam in 5 Thln. abgekühlter englischer Schwefelsäure gelöst. 2. 100 Thle. Tetramethyldiamidotriphenylkarbinol werden in 100 Thln. Schwefelsäure gelöst und in die gut gekühlte Lösung 26 Thle. trockenen und fein gepulverten Natronsalpeters eingetragen oder man lässt 24 Thle. Methylnitrat in ein mit Rührer und Rückflusskühler versehenes Gefäss zutröpfeln. 3. 10 Thle. Tetramethyldiamidotriphenylkarbinol, 50 Thle. Schwefelsäure von circa 63° B. werden zusammen bis zur Lösung des ersteren auf 90° erwärmt und nachher abgekühlt. Andererseits wird eine ebenfalls gut gekühlte Mischung von 3 Thln. Salpetersäure von 65 Proc. und 10 Thln. gewöhnlicher Schwefelsäure bereitet. Diese Salpeterschwefelsäure lässt man in dünnem Strahl und unter gutem Rühren in die oben beschriebene Lösung der Farbbase einfliessen. Durch Neutralisation der Schwefelsäure mit einem Alkali kann die Nitroverbindung sofort erhalten werden.

o-Amidobittermandelölgrün[3]): $C_{23}H_{27}N_3O$,

bildet sich durch Oxydation des Acetyl-o-amidotetramethyldi-p-amidotriphenylmethans mit Schwefelsäure und Bleisuperoxyd. Die Farbbase krystallisirt aus Aether in schönen, glänzenden, bei 190 bis 191° schmelzenden Prismen.

Die Farbbase bildet Salze, die sich mit prächtiger, blaugrüner Nüance in Wasser lösen.

Sulfosäuren des Bittermandelölgrüns.

Wenn die Base des Malachitgrüns mit koncentrirter oder besser mit rauchender Schwefelsäure behandelt wird, entstehen je nach der Dauer der Einwirkung verschiedene Sulfosäuren. Von denselben ist bisher nur die gut charakterisirte Monosulfosäure untersucht worden. Dieselbe ist wahrscheinlich mit der durch Oxydation aus Tetramethyldiamidotriphenylmethansulfosäure gebildeten Verbindung identisch, deren Salze eine Zeitlang als Helvetiagrün oder Vert acide in den Handel kamen.

---

[1]) Ber. (1881) 14, 2528. — [2]) D. R.-P. Nr. 16105 vom 20. April 1881; Ber. (1882) 15, 92. — [3]) Ber. (1884) 17, 1892.

Tetramethyldi-p-amidotriphenylkarbinolsulfosäure[1]):

$$C_{23}H_{25}N_2O.SO_3H = (OH)C\left\{\begin{matrix}[1]C_6H_4[4]SO_3H\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2,\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\end{matrix}\right.$$

wird in der Weise dargestellt, dass man die Farbbase in einen Ueberschuss[2]) koncentrirter oder rauchender Schwefelsäure einträgt und die Mischung gelinde erwärmt, bis eine herausgenommene und in heissem Wasser gelöste Probe durch Natronlauge nicht mehr gefällt wird. Die gelbbraune, dickflüssige Masse wird sodann in Wasser eingetragen, mit Soda neutralisirt und etwas eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz der Monosulfosäure aus, während die Natriumsalze der anderen Sulfosäuren gelöst bleiben. Aus dem Natriumsalz wird die freie Säure mit Schwefelsäure abgeschieden. Sie ist leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser löslich und krystallisirt in grünen Nadeln mit rothbraunem Reflex.

Durch Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure geht sie nach G. Schultz[3]) in p-Sulfobenzoësäure über und besitzt demnach die obige Konstitution.

Das Natriumsalz krystallisirt in silberglänzenden Blättchen, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind. Das Magnesiumsalz: $(C_{23}H_{23}N_2.SO_3)_2Mg + 4H_2O$, bildet koncentrisch gruppirte, farblose Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich sind. Das Kalksalz: $(C_{23}H_{23}N_2.SO_3)_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt in fast farblosen Nadeln.

Helvetiagrün: $C_{23}H_{25}N_2O_4SNa$.

Dieser eine Zeit lang fabricirte Farbstoff wird nach einem Patent von Bindschedler und Busch[4]) erhalten, wenn man Tetramethyldiamidotriphenylmethan mit 5 Thln. englischer oder der äquivalenten Menge rauchender Schwefelsäure so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine Probe sich in alkalischem Wasser vollständig auflöst und sodann die erhaltene Tetramethyldiamidotriphenylmethansulfosäure mit Braunstein oder Bleisuperoxyd oxydirt. Zu diesem Behuf wird die Lösung des Natronsalzes der Sulfosäure aus 100 Thln. Tetramethyldiamidotriphenylmethan schwach essigsauer gemacht und in der Kälte langsam mit in Wasser suspendirten 75 Thln. Bleisuperoxyd versetzt. Der entstandene Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit verdünnter Natronlauge neutralisirt und kochend filtrirt. Durch Eindampfen koncentrirt, scheidet die Lösung beim Erkalten das Natronsalz des Farbstoffs aus.

Der Farbstoff bildet ein hellgrünes, in Wasser leicht mit blaugrüner Farbe lösliches Pulver. In Alkohol ist er schwer löslich. Auf Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung scheiden sich rothbraune Kryställchen der Sulfosäure ab. Natronlauge entfärbt die wässerige Lösung; letztere bleibt klar. In koncentrirter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe; beim

---

[1]) O. Döbner, Ber. (1880) 13, 2226; Ann. (1883) 217, 258; Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation D. R.-P. Nr. 6714 vom 27. Oktober 1878. (Erloschen.) — [2]) Das Patent Nr. 6714 giebt 9 Thle. koncentrirter Schwefelsäure oder die entsprechende Menge rauchender Schwefelsäure an. — [3]) Unveröffentlichte Untersuchungen. — [4]) D. R.-P. Nr. 10 410 vom 10. Juni 1879 (erloschen) und Zusatzpatent Nr. 14 944 vom 3. April 1880.

Verdünnen mit Wasser wird die Lösung zuerst gelbroth, dann gelbgrün, schliesslich grün. Der Farbstoff färbt Seide und Wolle in saurem Bade grün.

Malachitgrün-m-sulfosäure:

$$C_{23}H_{25}N_2O.SO_3H = C(OH)\begin{cases}[1]C_6H_4[3]SO_3H \\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2, \\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\end{cases}$$

wird nach dem jetzt erloschenen Patent Nr. 25373 der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation durch Kondensation von Benzaldehyd-m-sulfosäure (Bd. I, 669) mit Dimethylanilin und Oxydation der so erhaltenen Leukosulfosäure dargestellt.

Die Benzaldehydsulfosäure kann entweder in freiem Zustande oder noch besser in Form eines Salzes zur Kondensation dienen. Z. B. wird 1 Mol. des Natriumsalzes mit 2 Mol. Dimethylanilin und dem gleichen Gewicht Kaliumbisulfat allmählich auf 120 bis 150° erhitzt und das Produkt in Wasser gelöst. Die Oxydation wird mit Bleisuperoxyd oder Braunstein in essigsaurer Lösung vorgenommen.

Der Farbstoff (Natriumsalz) bildet ein dunkelgrünes, in Wasser mit schwach blaugrüner Farbe lösliches Pulver. Auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung wird die Farbe erst gelbgrün, dann gelb. Ammoniak entfärbt die Lösung. Wolle wird in saurem Bade blaugrün gefärbt.

Die Nüance des auf ganz analoge Weise aus Diäthylanilin hergestellten Farbstoffs ist gelblichgrün.

Lichtgrün SF:

$$C_{37}H_{35}N_2O_{10}S_3Na_3 = C(OH)\begin{cases}C_6H_4.SO_3Na \\ C_6H_4.N\begin{cases}C_2H_5 \\ CH_2.C_6H_4.SO_3Na.\end{cases} \\ C_6H_4.N\begin{cases}C_2H_5 \\ CH_2.C_6H_4.SO_3Na\end{cases}\end{cases}$$

Der im Jahre 1879 von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, dann auch von den Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in den Handel gebrachte Farbstoff, welcher auch unter den Namen Säuregrün, Säuregrün SOF oder Lichtgrün S vorkommt, wird aus Aethylbenzylanilin (vergl. Bd. I, 416) dargestellt. Zu diesem Zweck wird 1 Mol. Benzaldehyd mit 2 Mol. Aethylbenzylanilin in Gegenwart eines Kondensationsmittels, wie Chlorzink, Salzsäure, Schwefelsäure oder wasserfreier Oxalsäure erwärmt, wobei Diäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan:

$$CH\begin{cases}C_6H_5 \\ C_6H_4.N(C_2H_5)(CH_2.C_6H_5), \\ C_6H_4.N(C_2H_5)(CH_2.C_6H_5)\end{cases}$$

gebildet wird. Letzteres wird mit rauchender Schwefelsäure sulfurirt und sodann das dabei entstehende Gemenge von Sulfosäuren oxydirt.

Das von der **Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation** hergestellte **Guineagrün B** ist ein ebenfalls aus Aethylbenzylanilin hergestelltes Säuregrün.

Darstellung. Nach den Angaben von O. **Mühlhäuser**[1]) kann man das Säuregrün in folgender Weise darstellen. Zunächst werden 21 kg Benzaldehyd mit 80 kg Benzyläthylanilin gemischt und sodann mit 34 kg scharf getrockneter und fein gesiebter, wasserfreier Oxalsäure versetzt. Das Gemenge wird einen Tag auf 60°, zwei Tage auf 80° und schliesslich einen vierten Tag auf 100° unter fortwährendem Umrühren erhitzt. Hierauf neutralisirt man mit Natronlauge, treibt das unveränderte Bittermandelöl mit Wasserdampf ab, wäscht die zurückbleibende Base aus und trocknet dieselbe. Die getrocknete Base wird sodann in 4 Thle. rauchender Schwefelsäure bei einer Temperatur, welche unter 45° liegt, eingetragen. Sodann erhitzt man das Gemenge so lange auf ca. 80 bis 85°, bis eine herausgenommene Probe die vollständige Ueberführung der Leukobase in die Sulfosäure anzeigt. Das Reaktionsprodukt wird zunächst in Wasser gelöst und nach Abstumpfung der überschüssigen Schwefelsäure durch Kalk mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure oxydirt. Das so erhaltene Säuregrün wird in das Kalk- und hierauf in das Natronsalz umgewandelt und entweder in trockener Form oder in Auflösung als „flüssiges Säuregrün“ in den Handel gebracht.

Der feste Farbstoff Lichtgrün SF bildet ein hellgrünes Pulver, welches sich in Wasser mit grüner Farbe auflöst. Salzsäure färbt die wässerige Lösung gelbbraun, Natronlauge bewirkt Entfärbung und Abscheidung einer schmutzig violetten Trübung. Pikrinsäure bewirkt — zum Unterschiede von Malachitgrün — keine Fällung. In koncentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit gelber Farbe. Die Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser grün.

Wird das Lichtgrün SF mit starker Salzsäure auf ca. 230° erhitzt, so entsteht unter Schwefelwasserstoffabscheidung eine in Wasser leicht lösliche Masse. Chromsaures Kali und Schwefelsäure oxydirt das Säuregrün zu einer Sulfobenzoësäure. Bei der Destillation mit Kalk entsteht Anilin und Diamidotriphenylmethan.

Das Säuregrün färbt Seide und Wolle in saurem Bade grün.

Grüne Farbstoffe aus Benzylanilin, Dibenzylanilin, Benzyldiphenylamin u. s. w.

Werden Benzylderivate des Anilins, Diphenylamins und der Homologen derselben oder deren Sulfosäuren mit Oxydationsmitteln behandelt, so entstehen **grüne** Farbstoffe. Schon 1869 liessen sich A. **Poirrier**, C. **Bardy** und C. **Lauth**[2]) ein Patent auf die Darstellung eines grünen Farbstoffs, **Pariser Grün** (*vert de Paris*) genannt, ertheilen, welcher bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln wie Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure oder deren Salzen, chlorsauren Salzen, Arsensäure etc. auf Benzyl- und Dibenzylanilin,

[1]) Dingl. (1887) 263, 250. — [2]) Ber. (1873) 3, 807.

Tolyl- und Ditolylanilin, Benzyl- und Dibenzyltoluidin etc. oder Mischungen derselben gebildet wird. Da dieses Grün jedoch sich nicht in Wasser löst, und zu seiner Lösung eine beträchtliche Menge Alkohol nöthig ist, um seine Anwendung in der Färberei zu ermöglichen, wurde seine Fabrikation bald wieder aufgegeben.

Später wurden grüne Farbstoffe durch Oxydation von Benzyldiphenylamin mit Chloranil[1]) oder Arsensäure[2]) hergestellt. Der nach letzterer Methode erhaltene Körper entsteht auch bei der Einwirkung von Benzotrichlorid auf Diphenylamin und liefert durch Sulfuration und Darstellung des Natronsalzes aus der so erhaltenen Sulfosäure das von Meldola entdeckte Viridin oder Alkaligrün, welches eine Zeit lang von Brooke, Simpson und Spiller in den Handel gebracht wurde.

$$\text{Viridin: } C_{31}H_{28}N_2SO_3Na = C\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4.NH.C_6H_5 \\ C_6H_4.N.C_6H_4.SO_3Na \end{cases}.$$

Der Farbstoff bildet ein dunkelgrünes, in Wasser mit grüner Farbe lösliches Pulver. Salzsäure verursacht in der wässerigen Lösung einen grünen Niederschlag, Natronlauge eine braune Färbung. Koncentrirte Schwefelsäure löst ihn mit fuchsinrother Farbe; beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich grüne Flocken ab.

Grüne Farbstoffe erhielt ferner F. de Lalande[3]) durch Oxydation der Sulfosäure des Benzyldiphenylamins, Dibenzylanilins oder Dibenzyltoluidins mit Kaliumdichromat, Kaliumpermanganat oder Kupfersalzen.

Anhang zu Malachitgrün: Chinolinroth.

Lässt man Benzotrichlorid auf ein Gemenge von Chinaldin und Isochinolin einwirken, so entsteht, analog der Bildung des Malachitgrüns, ein prachtvoll rother Körper, welcher unter dem Namen Chinolinroth bekannt ist:

$$\underset{\text{(Benzotrichlorid)}}{C_7H_5Cl_3} + \underset{\text{(Dimethylanilin)}}{C_8H_{11}N} + \underset{\text{(Dimethylanilin)}}{C_8H_{11}N} = 2\,HCl + \underset{\text{(Malachitgrün)}}{C_{23}H_{25}N_2Cl}$$

$$\underset{\text{(Benzotrichlorid)}}{C_7H_5Cl_3} + \underset{\text{(Isochinolin)}}{C_9H_7N} + \underset{\text{(Chinaldin)}}{C_{10}H_9N} = 2\,HCl + \underset{\text{(Chinolinroth)}}{C_{26}H_{19}N_2Cl}.$$

Auch das gewöhnliche (sogenannte synthetische, d. h. aus Anilin und Glycerin herstellbare) Chinolin, welches den Hauptbestandtheil des bei ca. 238° siedenden Steinkohlentheerchinolins ausmacht, liefert mit Chinaldin und Benzotrichlorid einen rothen, dem Chinolinroth

[1]) Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning, D. R.-P. Nr. 8251 vom 24. Juni 1879 (erloschen), Ber. (1880) 13, 212; D. R.-P. Nr. 11412 vom 11. November 1879 (erloschen). — [2]) R. Meldola, Ber. (1881) 14, 1385; (1882) 15, 1580; J. of the chem. soc. 1884, Maiheft. — [3]) D. R.-P. Nr. 9569 vom 25. Juli 1879 (erloschen).

ähnlichen Farbstoff; jedoch bildet sich derselbe viel schwieriger und krystallisirt nicht so gut, wie der aus Isochinolin erhaltene Körper.

Chinolinroth:

$$C_{26}H_{19}N_2Cl = C\begin{cases}C_6H_5\\C_9H_6N\\C_9H_5N(CH_3)Cl\end{cases} \quad \text{oder} \quad C\begin{cases}C_6H_5\\C_9H_6N\\CH_2.C_9H_6NCl\end{cases}.$$

Dieser Farbstoff, welcher seiner Bildungsweise nach sich dem Malachitgrün anreiht, wurde 1882 von E. Jacobsen[1]) durch Einwirkung von Benzotrichlorid oder Benzochlordibromid auf ein Gemenge von Steinkohlentheerchinolin und Chlorzink zuerst dargestellt und später von A. W. Hofmann[2]) näher untersucht. Wie letzterer nachwies, entsteht das Chinolinroth durch Zusammentritt von 1 Mol. Benzotrichlorid mit 1 Mol. Chinaldin und 1 Mol. Isochinolin[3]).

Darstellung. 1. Aus *Steinkohlentheerchinolin.* 100 g Steinkohlentheerchinolin, welches zwischen ca. 235 bis 240° siedet, werden mit 25 g trockenem Chlorzink gemischt und im Wasserbade erwärmt. In die Mischung lässt man sodann langsam (während drei bis vier Stunden) unter Umrühren 40 g Benzotrichlorid einfliessen, wobei man dafür sorgt, dass die Temperatur nicht über 120° steigt. Das Reaktionsprodukt wird darauf mit 1 Liter Kalkmilch (100 g Aetzkalk enthaltend) übergossen und mit Dampf das unveränderte Chinolin abgetrieben. (Letzteres giebt, weil von Isochinolin und Chinaldin fast befreit, bei nochmaligem Behandeln mit Benzotrichlorid nur sehr wenig Roth.) Man filtrirt hierauf und versetzt das klare Filtrat mit ca. 25 ccm Salzsäure von 21° B. Beim Erkalten scheidet sich der Farbstoff in Krystallen vollständig aus. Letztere werden gesammelt und durch nochmaliges Auflösen in Wasser und Abscheiden mit Salzsäure gereinigt. In diesem Zustande enthält der Farbstoff jedoch noch immer geringe Aschenbestandtheile (Kalk- und Zinksalze). Von denselben wird er durch mehrfaches Auskochen mit Salzsäure und schliesslich durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten. Die Ausbeute beträgt ca. 5 Proc. von dem in Arbeit genommenen Chinolin.

2. Aus *Isochinolin.* Das Verfahren zur Darstellung des Chinolinroths und homologer Farbstoffe ist in dem (jetzt erloschenen) Patent Nr. 40 420 der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation beschrieben. Daselbst heisst es, wie folgt:

Durch Erhitzen eines Gemenges von Theerchinolin mit Chlorzink und Benzotrichlorid wird bekanntlich ein rother Farbstoff, das sogenannte Chinolinroth, erhalten, welches Seide schön roth färbt, ausserdem aber als Sensibilisator zu photographischen Zwecken dienen kann.

Das Theerchinolin vom Siedepunkt 235 bis 240° besteht nun im Wesentlichen aus demjenigen Chinolin, welches synthetisch aus Anilin und Glycerin

---

[1]) D. R.-P. Nr. 19 306 (erloschen) und D. R.-P. Nr. 23 967 (erloschen). — [2]) Ber. (1887) **20**, 4; Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, D. R.-P. Nr. 40 420 (erloschen); vergl. Jacobsen und Reimer, Ber. (1883) **16**, 1086. — [3]) Vergl. Ber. (1886) **19**, 2361.

erhalten werden kann, enthält aber ausserdem noch ca. 20 Proc. Chinaldin und beträchtliche Mengen von Isochinolin. Letzterer Körper liefert im Wesentlichen in Gemeinschaft mit Chinaldin, Benzotrichlorid und Chlorzink den früher als Chinolinroth bekannten Farbstoff. Da jedoch für die Zwecke der Photographie ein sehr reines Präparat erforderlich ist, so ist es geeigneter, bei der Darstellung des Farbstoffs nicht von dem rohen Theerchinolin auszugehen, sondern Isochinolin resp. ein an Isochinolin sehr reiches Material zu verwenden und dasselbe mit reinem Chinaldin zu kondensiren.

Man kann bei der Bereitung des Farbstoffs das Benzotrichlorid durch das leicht aus Benzylchlorid und Brom entstehende Benzodibromchlorid: $C_6H_5.CBr_2Cl$, ersetzen.

Ferner lässt sich das gewöhnliche Chinaldin von der Zusammensetzung $C_{10}H_9N$ auch durch die aus o-Toluidin, p-Toluidin, Xylidin oder ψ-Kumidin und Aldehyd entstehenden Homologen: o-Toluchinaldin: $C_{11}H_{11}N$, p-Toluchinaldin: $C_{11}H_{11}N$, Xylochinaldin: $C_{12}H_{13}N$, und ψ-Kumochinaldin: $C_{13}H_{15}N$, ersetzen.

In allen Fällen erhält man auch aus diesen Basen mit Isochinolin, Chlorzink und Benzotrichlorid (resp. Benzodibromchlorid) rothe Farbstoffe, welche zum Färben von Seide und für photographische Zwecke Verwendung finden können.

Man verfährt bei der Darstellung der Farbstoffe in folgender Weise:

10 Thle. Isochinolin werden mit 11 Thln. Chinaldin (resp. 11,5 Thln. Toluchinaldin, 12 Thln. Xylochinaldin oder 12,5 Thln. ψ-Kumochinaldin) und mit 5 Thln. Chlorzink vermischt und auf ca. 120 bis 130° erhitzt. Sodann lässt man bei dieser Temperatur 15 Thle. Benzotrichlorid langsam und unter Umrühren einlaufen. Die erhaltene Schmelze wird mit Kalkmilch und Wasser verrührt und mit Dampf erhitzt, bis kein Oel mehr übergeht. Hierauf wird die Masse heiss filtrirt und die Lösung mit 4 Thln. concentrirter Salzsäure versetzt, worauf sich beim Erkalten der Farbstoff krystallinisch abscheidet.

Das Chinolinroth bildet dunkel braunrothe, bronceglänzende Nädelchen. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, von kochendem Wasser wird es reichlich gelöst. Am schönsten krystallisirt erhält man den Farbstoff, wenn man eine heisse, verdünnte wässerige Lösung mit Salzsäure bis zur beginnenden Trübung versetzt und dann das Gemenge langsam erkalten lässt. Der auf diese Weise erhaltene Farbstoff krystallisirt in sehr dünnen, quadratischen Blättchen oder etwas dickeren, vierseitigen Prismen. In Alkohol ist der Farbstoff reichlicher löslich und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in wohlausgebildeten vierseitigen Prismen. Die wässerigen und alkoholischen Lösungen sind im durchfallenden Licht karmoisinroth; im reflektirten Licht zeigen sie eine starke gelbrothe Fluorescenz. In koncentrirter Schwefelsäure löst das Chinolinroth sich farblos; beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine rothe Lösung. Das Chinolinroth ist auch in Eisessig und Phenol löslich; dagegen wird es von Aether, Schwefelkohlenstoff oder Benzol nicht aufgenommen. Das salzsaure Salz liefert mit Chlorzink ein nahezu unlösliches Doppel-

salz. Versetzt man eine Lösung von Chinolinroth vorsichtig mit Bromwasser, so färbt sie sich dunkler und nimmt einen mehr violetten Ton an. Mehr Brom erzeugt einen gelben Niederschlag. Durch Zink und Salzsäure wird das Chinolinroth rasch reducirt. Beim Erhitzen mit überschüssigem Schwefelammonium auf 200° entsteht eine bei 231° schmelzende Base von der Zusammensetzung $C_{19}H_{14}N_2$; und Benzylmercaptan: $C_6H_5.CH_2.SH$. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 220° wird Chinolinroth in eine Anzahl von Substanzen umgewandelt, unter welchen Benzaldehyd nachgewiesen werden konnte. Letzterer entsteht auch durch Oxydation von Chinolinroth mit Kaliumpermanganat oder Chromsäure. Wird das Chinolinroth in kleinen Portionen mit der sechsfachen Menge Zinkstaub destillirt, so entsteht unter anderen Verbindungen eine bei 86 bis 86,5° schmelzende Base von der Zusammensetzung $C_{17}H_{15}N$.

Das Chinolinroth färbt Wolle und Seide direkt prachtvoll rosa mit gelber Fluorescenz. Ebenso färbt es gebeizte Baumwolle, jedoch ohne Fluorescenz. Die Färbungen sind nicht sehr lichtecht. In der Färberei findet es keine Anwendung; jedoch dient es in beschränktem Maasse für photographische Zwecke zusammen mit Cyanin zur Herstellung der sogenannten Azalinplatten (vergl. S. 29).

Zweiunddreissigstes Kapitel.

Fuchsingruppe. — Parafuchsin und Fuchsin.

b) Fuchsingruppe.

Fuchsin[1]). Der im Handel unter den Namen Fuchsin, Rubin oder Anilinroth vorkommende, früher auch Roseïn, Magenta, Solferino, Erythrobenzin, Harmalin, Anileïn, Fuchsiacin, Rubianit und Azaleïn genannte rothe Farbstoff ist das Gemenge der salzsauren oder essigsauren (seltener schwefelsauren oder salpetersauren) Salze zweier Basen, nämlich des Pararosanilins und des Rosanilins. Von diesen ist die erste Base ein Derivat des Triphenylmethans (Bd. I, 190), die zweite ein Abkömmling des Diphenyl-m-tolylmethans (Bd. I, 191).

Die freien Basen sind die Tri-p-amidoderivate des Triphenylkarbinols und Diphenyltolylkarbinols:

$$C(OH)\begin{cases}[1]C_6H_4[4]NH_2\\ [1]C_6H_4[4]NH_2\\ [1]C_6H_4[4]NH_2\end{cases}, \qquad C(OH)\begin{cases}[1]C_6H_4\;[4]NH_2\\ [1]C_6H_4\;[4]NH_2\\ [1]C_6H_3\begin{cases}[4]NH_2\\ [3]CH_3\end{cases}\end{cases}.$$

(Para-rosanilin) (Rosanilin)

Die essigsauren oder salzsauren Salze dieser Basen, die eigentlichen Farbstoffe, entstehen bei dem Zusammentreten von 1 Mol.

---

[1]) Geissler, Die Anilinfarbstoffe, Dorpat 1865; Bolley, Spinnfasern etc. 284; Kekulé, Lehrbuch der organischen Chemie **2**, 668; Wurtz, *Dictionnaire de chimie*, Suppl. 152; *Progrès de l'industrie des matières colorantes*, Paris 1876; Post, Grundriss der chemischen Technologie **2**, 529; C. Haeussermann, Die Industrie der Theerfarbstoffe, Stuttgart 1881; R. Benedikt, Die künstlichen Farbstoffe, Kassel (Th. Fischer) 1883.

Base mit 1 Mol. Säure unter Austritt von 1 Mol. Wasser. Es kommt demnach dem salzsauren Para-rosanilin folgende Formel zu:

$$C\left\{\begin{array}{l}[1]C_6H_4[4]NH_2\\ [1]C_6H_4[4]NH_2\\ [1]C_6H_4[4]NH_2Cl\end{array}\right.$$

Geschichte. Die Entdeckung, dass der Farbstoff nicht einheitlich ist, sondern aus den Salzen zweier Basen besteht, gehört der neueren Zeit an. Fast alles, was im Folgenden über die Bildungsweisen und Eigenschaften des Farbstoffs gesagt ist, bezieht sich daher auf das Gemenge der beiden Rosanilinsalze.

Die Geschichte der Technik und der Erkenntniss der Konstitution des Farbstoffs ist nicht ohne Interesse und soll daher etwas ausführlicher hier behandelt werden.

Im Jahre 1856 bemerkte Natanson[1]), dass durch die Einwirkung von Aethylenchlorid auf Anilin bei 200° ein rother Körper entsteht, welcher vielleicht Fuchsin war. Kurze Zeit darauf (1858) erhielt A. W. Hofmann[2]) aus dem damals schon käuflichen Anilin und Vierfachchlorkohlenstoff neben salzsaurem Carbotriphenyltriamin:

$$C_{19}H_{17}N_3 = C\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\ =N.C_6H_5\\ NH.C_6H_5\end{cases}$$

, eine rothe Substanz, von der er nachwies, dass sie das Salz einer Base ist. Am 1. December 1858 liessen sich Roquencourt und Dorot eine rothe Farbe zum Färben künstlicher Blumen patentiren, welche aus Anilin und Chromsäure oder, wie es in der Patentbeschreibung hiess, jedem in der Chemie gebräuchlichen Oxydationsmittel erzeugt werden kann. Aber erst im folgenden Jahre (1859) entdeckte der französische Chemiker Verguin in dem Zinnchlorid ein geeignetes Mittel, aus Anilin (toluidinhaltigem) im Grossen einen rothen Farbstoff darzustellen. Von da ab ist die Fabrikation und Einführung des Farbstoffs zu datiren.

Renard frères und Franc[3]) in Lyon liessen sich am 8. April 1859 die von Verguin entdeckte Methode patentiren. Sie nahmen nach und nach noch fünf Zusatzpatente, in denen zur Darstellung des von ihnen *Fuchsiacin*, *Fuchsin* oder *Anilinroth* genannten Farbstoffs Chloride, Bromide, Jodide, Nitrate oder Sulfate von Zinn, Quecksilber, Eisen, Uran, Silber etc.; ferner Jodoform, Dreifach-

---

[1]) Ann. (1856) **98**, 297. — [2]) Jahresb. f. 1858, 351; J. pr. Ch. (1859) **77**, 190; (1862) **87**, 226; vergl. ibid. (1860) **81**, 442, 449; (1861) **82**, 461; Proc. of the Royal Soc. **9**, 284; **11**, 518; **12**, 2, 312, 389, 410, 578, 639, 645, 647; **13**, 6, 9, 341, 485. — [3]) Dingl. (1859) **154**, 236, 397; (1861) **159**, 223; J. pr. Ch. (1860) **81**, 442.

chlorkohlenstoff als geeignete Reagentien angegeben wurden. Eine Zeit lang wurde das Fuchsin durch Monnet und Dury[1]) in Lyon auch nach der von A. W. Hofmann entdeckten Methode, nämlich durch Erhitzen von Anilin mit Vierfachchlorkohlenstoff, im Grossen gewonnen.

R. A. Broomann[2]) in London liess sich am 27. Oktober 1859 gleichfalls die Anwendung wasserfreier Metallchloride für England patentiren. Er nannte den Farbstoff *Fuchsiacin*. G. Schnitzler[3]) empfahl besonders das Quecksilberchlorid.

Ausserdem wurde bald eine Reihe von Oxydationsmitteln[4]) vorgeschlagen und patentirt. Von diesen ist das wichtigste die noch heute in der Technik in grossem Maassstabe angewendete Arsensäure, welche fast gleichzeitig von Medlock[5]) (Engl. Pat. 18. Jan. 1860), Nicholson (Engl. Pat. 26. Jan. 1860) und Girard und de Laire (Franz. Pat. 26. Mai 1860) eingeführt wurde. Die Arsensäure wird bei der Reaktion in arsenige Säure verwandelt, welche sich mit der Farbbase zu einem Salz vereinigt (Arsensäureverfahren).

Geringere Bedeutung besassen eine Zeit lang das salpetersaure Quecksilberoxydul [Durand, Schlumberger[6])] und das salpetersaure Quecksilberoxyd [Gerber-Keller[7])], von denen das erstere einen schöneren Farbstoff, das letztere eine reichlichere Ausbeute liefert. Bei diesen Reaktionen schied sich metallisches Quecksilber ab, welches wieder in Nitrat verwandelt und so von Neuem benutzt werden konnte. Diese Methode (Quecksilberverfahren) wurde durch die Anschaffungskosten des Quecksilbers vertheuert; der Farbstoff kam entweder direkt als salpetersaures Rosanilin unter dem Namen *Azaleïn* in den Handel oder wurde mittelst Kochsalz in das Chlorhydrat, *Rubin* genannt, übergeführt.

Von den übrigen vorgeschlagenen und patentirten Methoden der Fuchsinbereitung mit Hülfe von Oxydationsmitteln, von welchen jedoch keine mehr im Gebrauch ist und vielleicht auch keine im Gebrauch war, seien hier noch folgende erwähnt. Hughes[8]) (Engl. Patent 24. Januar 1860) und Depouilly und Lauth[9]) (Franz. Patent 27. Juni 1860) stellten den Farbstoff (*Anileïn*)

---

[1]) Dingl. (1861) **159**, 392. — [2]) Dingl. (1860) **155**, 61. — [3]) Chem. Centralbl. 1861, 636. — [4]) Vergl. Béchamp, J. pr. Ch. (1860) **81**, 448; eine ausführliche Zusammenstellung von älteren Patenten auf Anilinfarbstoffe findet sich im Monit. scientif. 1878, 1315. — [5]) Dingl. (1860) **158**, 146. — [6]) Ibid. (1860) **157**, 292; Chem. Centr. f. 1860, 799. — [7]) Franz. Pat. v. 29. Oktober 1859; Chem. Centr. f. 1860, 896; vergl. auch Schneider, Zeitschr. f. Ch. 1861, 67. — [8]) Zeitschr. f. Ch. 1861, 155. — [9]) Dingl. (1861) **159**, 451.

durch Erhitzen von Anilin mit salpetersaurem Anilin auf 150 bis 200° dar. J. Dale und H. Caro[1]) erhielten ihn aus Anilinöl, salpetersaurem Blei und Phosphorsäureanhydrid oder durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Bleinitrat. R. Smith[2]) bediente sich der Antimonsäure oder verschiedener Metalloxyde. Nach Delvaux[3]) entsteht der Farbstoff schon beim Erhitzen von Anilin mit Anilinsalzen und Sand.

Schon in den ersten Anfängen der Fuchsinindustrie wurden Methoden zur Darstellung des Farbstoffs mittelst Nitrobenzol, resp. Nitrotoluol als Oxydationsmittel und eines Metallchlorids als Sauerstoffüberträger angegeben. Nach den Beobachtungen von Lauth[4]) entsteht Anilinroth beim Erhitzen einer Mischung von Anilin und Nitrobenzol mit Zinnchlorür. Laurent und Castelhaz[5]) empfahlen, sogar rohes Nitrobenzol mit Eisen und Salzsäure in den Farbstoff (*Erythrobenzin*) überzuführen. Um die Ausbildung dieser Methode hat sich später besonders Coupier[6]) in Creil verdient gemacht. Letzterer stellte zuerst, indem er von durch Rektifikation sorgfältig gereinigtem Benzol und Toluol ausging, die Rohmaterialien der Fuchsinbereitung, Anilin und Toluidin, resp. Nitrobenzol und Nitrotoluol, rein dar und liess dieselben in Gegenwart von Salzsäure und Eisen auf einander einwirken. An Stelle von Eisenchlorid schlugen später Schmidt und Baldensperger[7]) Vanadinverbindungen vor. Nach dem jetzt erloschenen deutschen Patent Nr. 7991 von Herrau und Chaudé[8]) entsteht Fuchsin bei der Einwirkung von Metalldoppelchloriden auf ein Gemenge von Toluidin und Nitrobenzol oder Nitrotoluol.

Durch die Coupier'sche Methode angeregt, hat später Ph. Greiff in seinen Patenten Nr. 15120 und Nr. 19304 die Anwendung von Nitrobenzylchlorid und mehrfach in der Seitenkette chlorirter oder bromirter Nitrotoluole an Stelle von Nitrotoluol empfohlen. Letzteres kann nach ihm ferner durch Essigsäurenitrobenzyläther oder Nitrobenzylalkohol oder die dem Nitrobenzylchlorid entsprechenden analogen Verbindungen ersetzt werden. Dieses Verfahren wurde dann von Baum weiter ausgebildet und in seinem Patente Nr. 41929 ausgeführt.

Die Methode von Coupier, welche heute allgemein als Nitrobenzolverfahren bezeichnet wird, hat sich ziemlich schnell im

---

[1]) Dingl. (1861) **159**, 453; Zeitschr. f. Ch. 1861, 156. — [2]) Ibid. (1864) **171**, 366. — [3]) Ibid. (1863) **168**, 142; J. pr. Ch. (1863) **88**, 496. — [4]) Dingl. (1861) **162**, 57; (1862) **164**, 465. — [5]) Franz. Patent vom 10. December 1861; Wagner's Jahresb. f. 1862, 567. — [6]) Ibid. f. 1869, 568 u. 569; Ber. (1873) **6**, 25, 423, 1072; vergl. Greiff, Wagner's Jahresb. f. 1869, 569. — [7]) Dingl. (1879) **233**, 339. — [8]) Ind. (1879) **2**, 429; Ber. (1880) **13**, 211.

Grossen eingebürgert und kommt immer mehr und mehr in Aufnahme, weil das nach ihr dargestellte Fuchsin giftfrei ist.

Die grösseren Farbenfabriken Deutschlands arbeiten jetzt entweder ausschliesslich nach dem Nitrobenzolverfahren oder haben es neben dem Arsensäureverfahren in Anwendung.

Ehe wir in der Geschichte des Fuchsins fortfahren, ist es zunächst angezeigt, einen Abriss über die Entwickelung der Ansichten über die Konstitution des Farbstoffs zu geben. Dieses ist um so mehr geboten, als die neueren theilweise patentirten Methoden der Fuchsindarstellung direkt aus den Resultaten der wissenschaftlichen Untersuchungen hervorgegangen sind.

Die erste genaue und erfolgreiche wissenschaftliche Untersuchung des Farbstoffs wurde 1862 von A. W. Hofmann [1]) ausgeführt. Derselbe wies nach, dass alle Arten des Anilinroths, welche nach den verschiedenen, damals bekannten Methoden dargestellt worden waren, Salze einer Base sind, welche er als Rosanilin bezeichnete. Die Base ist farblos und verbindet sich mit 1 bis 3 Aeq. Säure zu roth gefärbten Salzen, in denen sie die Zusammensetzung $C_{20}H_{19}N_3$ besitzt. Die freie Base enthält nach Hofmann's Ansicht noch 1 Mol. Wasser, welches durch Trocknen nicht entweicht; sie hat demgemäss die Zusammensetzung $C_{20}H_{19}N_3.H_2O$. Durch Reduktionsmittel wird sie in das farblose Salze bildende, dreisäurige Leukanilin: $C_{20}H_{21}N_3$, umgewandelt, welches durch Oxydation wieder in Rosanilin übergeht.

Weitere Untersuchungen von A. W. Hofmann [2]) über die Aethyl-, Phenyl- und Tolylderivate des Rosanilins ergaben, dass in dem Anilinroth drei Atome Wasserstoff existiren, welche sich durch Alkoholradikale vertreten lassen. Die Base liess sich demgemäss von drei Molekülen Ammoniak ableiten und erschien als ein Triamin, in welchem der Atomkomplex $C_{20}H_{16}$ mit dem Werthe von sechs Wasserstoffatomen fungirt. Es wurde angenommen, dass dieser Atomkomplex die zweiwerthigen Radikale Phenylen: C_6H_4, und Toluylen: C_7H_6, enthalte. Für das Anilinroth, Anilinviolett (Triäthylrosanilin) und Anilinblau (Triphenylrosanilin) ergaben sich demnach folgende Formeln:

---

[1]) J. pr. Ch. (1862) 87, 226; die älteren Untersuchungen von Guignet [Zeitschr. für Chem. 1860, 194; Dingl. (1860) 156, 149], Béchamp [J. pr. Ch. (1860) 81, 442], Persoz, de Luynes und Salvétat, E. Willm, Th. Schneider, E. Kopp, Lauth und Bolley gaben unrichtige Resultate und mögen hier übergangen sein. — [2]) Jahresb. f. 1863, 417; 1864, 819 (Patent); Ann. (1864) 132, 160, 297; vergl. auch E. Kopp, J. pr. Ch. (1861) 82, 461.

Anilinroth	Anilinviolett	Anilinblau
$\left.\begin{matrix}C_6H_4\\C_7H_6\\C_7H_6\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$	$\left.\begin{matrix}C_6H_4\\C_7H_6\\C_7H_6\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}N_3$	$\left.\begin{matrix}C_6H_4\\C_7H_6\\C_7H_6\\(C_6H_5)_3\end{matrix}\right\}N_3.$
(Rosanilin)	(Triäthylrosanilin)	(Triphenylrosanilin)

Auf Grund jener Untersuchungen veranschaulichte A. Kekulé [1]) die Bindungsverhältnisse der Atome in dem Rosanilinmolekül und in dem durch Reduktion gebildeten Leukanilin in folgender Art:

$$C_6H_4\begin{cases}NH.C_6H_3\begin{cases}CH_3\\ \\ \end{cases}\\ \\ NH.C_6H_3\begin{cases} \\ CH_3\end{cases}\end{cases}\Big\}NH \qquad C_6H_4\begin{cases}NH.C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NH_2\end{cases}\\NH.C_6H_4.CH_3\end{cases}$$

(Rosanilin) (Leukanilin)

Für die beiden oben genannten Farbstoffe, Anilinviolett und Anilinblau, ergaben sich folgende Formeln:

$$C_6H_4\begin{cases}N(C_2H_5).C_6H_3\begin{cases}CH_3\\ \\ \end{cases}\\ \\ N(C_2H_5).C_6H_3\begin{cases} \\ CH_3\end{cases}\end{cases}\Big\}N(C_2H_5) \qquad C_6H_4\begin{cases}N(C_6H_5).C_6H_3\begin{cases}CH_3\\ \\ \end{cases}\\ \\ N(C_6H_5).C_6H_3\begin{cases} \\ CH_3\end{cases}\end{cases}\Big\}N(C_6H_5).$$

(Anilinviolett) (Anilinblau)

Kekulé fügte seinen Auseinandersetzungen folgende bemerkenswerthe Sätze bei. „Vielleicht ist diese Ansicht insofern etwas zu modificiren, dass man annimmt, die beiden Methylradikale der von den zwei Toluidinmolekülen herrührenden Reste spielen für den Zusammenhang des komplicirten Moleküls eine wesentliche Rolle. Sie sind vielleicht unter sich durch das dritte Stickstoffatom gebunden; oder sie vermitteln den Zusammenhang mit dem dritten Benzolrest."

Die Anschauung von Kekulé über die Konstitution des Anilinroths wurde später in unbedeutender Weise von Baumhauer [2]) modificirt.

A. W. Hofmann [3]) fand ferner die interessante Thatsache, dass aus reinem Anilin durch Oxydationsmittel kein Anilinroth hervorgebracht werden kann, sondern dass nur blaue oder violette Farbstoffe entstehen. Ebenso wenig werden aus reinem, festem (p-) Toluidin rothe Farbstoffe gebildet. Zur Bildung von Anilinroth und dessen

[1]) Lehrbuch der organischen Chemie 2, 672; Chemie der Benzolderivate (1867) 1, 180. — [2]) Ber. (1871) 4, 547. — [3]) Ann. Ch. (1864) 132, 296; Chem. Centr. 1864, 159.

Homologen muss immer ein Gemenge von Anilin und Toluidin oder Xylidin etc. vorhanden sein. Aus Anilin und Benzylanilin [1]) entsteht beim Erhitzen mit Arsensäure kein Farbstoff.

Die Bildung des Anilinroths liess sich demgemäss durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_6H_5.NH_2 + 2\,C_6H_4(CH_3)NH_2 + 3\,O = C_{20}H_{19}N_3 + 3\,H_2O.$$

Aus reinem Anilin entsteht bei der Oxydation das Indulin, $C_{18}H_{15}N_3$, welches auch bei der Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Amidoazobenzol erhalten wird. Spätere Versuche [2]), welche in der Erwartung unternommen wurden, aus Amidoazotoluol und Anilinsalz Rosanilin zu erhalten, ergaben kein Anilinroth, sondern der Indulinreihe angehörende Farbstoffe.

Rosenstiehl [3]) zeigte dann, dass das in dem rohen flüssigen Toluidin vorkommende Pseudotoluidin (o-Toluidin) ebenfalls bei der Oxydation kein Fuchsin liefert. Hingegen wird aus einem Gemenge von Anilin, Pseudotoluidin und festem Toluidin eine reichliche Ausbeute an Farbstoff erhalten.

Er nahm anfangs auch an, dass eine dritte Art von Fuchsin aus Anilin und Pseudotoluidin erhalten wird. Seine späteren Versuche, sowie die von E. Fischer, O. Fischer und Caro [4]) haben jedoch gezeigt, dass aus Anilin und o-Toluidin kein Fuchsin erhalten werden kann.

Das im rohen Toluidin enthaltene m-Toluidin liefert nach Monnet, Reverdin und Nölting [5]) ebenfalls weder mit Anilin noch mit dessen Homologen Anilinroth, sondern braune oder schmutzigrothe oder violette Farbstoffe.

Hingegen kann nach Caro (s. u.) auch aus reinem Anilin Anilinroth entstehen, wenn Substanzen aus der Fettkörperreihe bei der Reaktion zugegen sind.

Inzwischen waren Thatsachen bekannt geworden, welche es wahrscheinlich machten, dass in dem Rosanilin nicht Imid-, sondern Amidgruppen angenommen werden müssten.

Schon A. W. Hofmann [6]) hatte aus Rosanilin mit salpetriger Säure eine neue Base erhalten, deren Platinsalz explosiv war. Caro und Wanklyn [7]) charakterisirten diese Base als Diazoverbindung und gaben ihr die Formel: $C_{20}H_{10}N_6$; hieraus erhielten sie beim

---

1) Ber. (1869) 2, 378. — 2) A. W. Hofmann und A. Geyger, ibid. (1872) 5, 476; v. Dechend und H. Wichelhaus, ibid. (1875) 8, 1615; R. Nietzki, ibid. (1877) 10, 668. — 3) Jahresb. f. 1866, 901; f. 1868, 744; f. 1869, 693; Ber. (1876) 9, 441; (1879) 12, 381. — 4) Ibid. (1880) 13, 2204. — 5) Ibid. (1879) 12, 445. — 6) Proc. Roy. Soc. 12, 13; vergl. auch H. Müller, Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. 2, 2. — 7) Proc. Roy. Soc. 15, 210; Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. 2, 511; J. pr. Ch. (1867) 100, 49; vergl. auch Vogel, Dingl. (1865) 177, 320.

Kochen mit Wasser eine Rosolsäure: $C_{20}H_{16}O_3$, welche mit der von Kolbe und Schmitt aus Phenol und Oxalsäure dargestellten Substanz identisch schien.

Durch die Bildung einer Diazoverbindung aus Rosanilin war die Annahme von Amidogruppen in demselben sehr nahe gerückt. Dass diese Amidogruppen mit Hülfe der Griess'schen Reaktion in die Hydroxylgruppen der Rosolsäure überführbar sind, wurde jedoch damals nicht klar erkannt, weil über die Konstitution der Rosolsäure selbst noch vollkommenes Dunkel herrschte. Es war aber der Zusammenhang wenigstens zwischen Rosanilin und Rosolsäure erkannt, welcher später durch die Versuche von Dale und Schorlemmer, welche Rosolsäure durch Erhitzen mit Ammoniak in Rosanilin verwandeln konnten, bestätigt werden sollte. Diese Erkenntniss führte denn auch von der einen Seite (Caro und Gräbe) zu der richtigen Konstitutionsformel des Rosanilins.

Caro[1]) zeigte auch schon damals die Analogie, welche zwischen der Bildung der Rosolsäure und der des Rosanilins besteht, nämlich dass die erstere nicht aus Phenol allein erhalten werden kann, sondern dass gleichzeitig Phenol und Kresol vorhanden sein müssen. Bei der Bildung beider müssen gleichzeitig ein Fettkörper, resp. ein Methylrest, und eine Phenylverbindung zugegen sein. Die Beziehungen des Rosanilins zur Rosolsäure wurden von Caro und Wanklyn durch folgende Formeln ausgedrückt:

$$C_2\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \\ H \end{cases} \qquad\qquad C_2\begin{cases} O.C_6H_5 \\ O.C_6H_5 \\ O.C_6H_5 \\ H \end{cases}.$$

(Rosanilin) (Rosolsäure)

Diesen Beziehungen gab C. Liebermann[2]) später in folgenden Formeln Ausdruck, welche gleichzeitig die damals bekannten Spaltungen des Rosanilins durch Wasser, Jodwasserstoffsäure und Salzsäure erklären sollten:

$$\begin{array}{l} C_6H_4\begin{cases} NH-C_6H_4 \\ CH_2 \quad\;\; | \end{cases} \\ \qquad | \qquad\quad\; | \\ C_6H_4\begin{cases} CH_2 \quad\;\; | \\ NH-NH \end{cases} \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_4\begin{cases} NH-C_6H_4 \\ \qquad\quad\; | \\ CH_2 \quad\; | \end{cases} \\ \qquad | \qquad\quad NH_2 \\ C_6H_4\begin{cases} CH_2 \\ NH_2 \end{cases} \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_4\begin{cases} O-\!\!-\!\!-C_6H_4 \\ CH_2 \quad\;\; | \end{cases} \\ \qquad | \qquad\quad\; | \\ C_6H_4\begin{cases} CH_2 \quad\;\; | \\ O-\!\!-\!\!-O \end{cases} \end{array}$$

(Rosanilin) (Leukanilin) (Rosolsäure)

Als etwas Bemerkenswerthes ist bei diesen Formeln hervorzuheben, dass keine Methylgruppen mehr in denselben vorhanden sind, was auch Kekulé (s. o.) als möglich hingestellt hatte. Aehnliche

[1]) Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. 2, 563. — [2]) Ber. (1872) 5, 146.

Betrachtungen stellte später Zincke[1]) gelegentlich seiner bekannten Kohlenwasserstoffsynthesen aus Benzylchlorid, Benzol etc. und Zinkstaub an.

„Das Dibenzylbenzol“, sagte er, „enthält die Reste von 2 Mol. Toluol und 1 Mol. Benzol; bei normal verlaufender Reaktion wird es eine Trinitro- und eine Triamidoverbindung liefern. Letztere hat aber die Zusammensetzung wie das Leukanilin, und da wirft sich fast von selbst die Frage auf, ob nicht nahe Beziehungen zwischen jenem Kohlenwasserstoff und dieser Base existiren, ob nicht bei der Bildung des Rosanilins ähnliche Kohlenwasserstoffkondensationen stattfinden wie bei den Reaktionen, welche der Bildung meiner Kohlenwasserstoffe zu Grunde liegen.“ Jedoch gelang es Zincke[2]) später nicht, aus Dibenzylbenzol Rosanilin darzustellen.

Grosse Aehnlichkeit mit den Formeln Liebermann's besitzen die von Caro und Gräbe[3]) gelegentlich einer neuen Untersuchung der Rosolsäure aufgestellten:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2-\\NH\end{cases} \quad C_6H_3.NH_2 \quad C_6H_4\begin{cases}NH\\CH_2-\end{cases} \qquad\qquad C_6H_4\begin{cases}CH_2-\\O\end{cases} \quad C_6H_3.OH. \quad C_6H_4\begin{cases}O\\CH_2-\end{cases}$$

(Rosanilin) (Rosolsäure)

In diesen ist besonders bemerkenswerth, dass in dem Rosanilin eine Amidogruppe, in der Rosolsäure eine Hydroxylgruppe angenommen wird. Zur Erklärung der damaligen Beobachtungen über jene Substanzen waren diese Formeln sehr geeignet. Sie gaben einen Ausdruck von der basischen Natur des Rosanilins und der sauren der Rosolsäure und reichten zur Erklärung der Bildung von Reduktionsprodukten (Leukanilin und Leukorosolsäure) aus:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2-\\NH_2\end{cases} \quad C_6H_3.NH_2 \quad C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH_2-\end{cases} \qquad\qquad C_6H_4\begin{cases}CH_2-\\OH\end{cases} \quad C_6H_3.OH. \quad C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_2-\end{cases}$$

(Leukanilin) (Leukorosolsäure)

Diese Reduktionsprodukte waren demnach als Triamido- und Trioxydibenzylbenzol (s. Zincke) aufzufassen.

An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass schon im Jahre 1869 K. Zulkowsky[4]) das Vorhandensein von drei Amidogruppen in dem Rosanilin annahm. Er führte die Base auf einen Kohlenwasserstoff:

---

1) Ber. (1873) 6, 122. — 2) Ibid. (1876) 9, 33. — 3) Ann. (1875) 179, 184. — 4) Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissensch. zu Wien, Bd. 59; Ber. (1876) 9, 1073.

$$C_{20}H_{16} = C_6H_4\left\{\begin{array}{l} C_6H_3.CH_3 \\ | \\ C_6H_3.CH_3 \end{array}\right.$$

(Dimethyldiphenylenbenzol) zurück und betrachtete sie als dessen Triamidoderivat. In analoger Weise sah er die Rosolsäure als das entsprechende Trioxyderivat an:

$$C_6H_3(NH_2)\left\{\begin{array}{l} C_6H_3\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ NH_2 \end{array}\right. \\ | \\ C_6H_3\left\{\begin{array}{l} NH_2 \\ CH_3 \end{array}\right. \end{array}\right. \qquad C_6H_3(OH)\left\{\begin{array}{l} C_6H_3\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ OH \end{array}\right. \\ | \\ C_6H_3\left\{\begin{array}{l} OH \\ CH_3 \end{array}\right. \end{array}\right. .$$

(Rosanilin) (Rosolsäure)

Bei der Reduktion entstehen Abkömmlinge des Dimethyldiphenylbenzols:

$$C_6H_3(NH_2)\left\{\begin{array}{l} C_6H_3\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ NH_2 \end{array}\right. \\ C_6H_3\left\{\begin{array}{l} NH_2 \\ CH_3 \end{array}\right. \end{array}\right. \qquad C_6H_3(OH)\left\{\begin{array}{l} C_6H_3\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ OH \end{array}\right. \\ C_6H_3\left\{\begin{array}{l} OH \\ CH_3 \end{array}\right. \end{array}\right. .$$

(Leukanilin) (Leukorosolsäure)

Später gab Zulkowsky[1]) dem Rosanilin und der Rosolsäure folgende Formeln:

$$C_6H_3(NH_2)\left\{\begin{array}{l} C_6H_2\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ NH \\ | \end{array}\right. \\ | \\ C_6H_2\left\{\begin{array}{l} NH \\ CH_3 \end{array}\right. \end{array}\right. \qquad C_6H_3(OH)\left\{\begin{array}{l} C_6H_2\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ O \\ | \end{array}\right. \\ | \\ C_6H_2\left\{\begin{array}{l} O \\ CH_3 \end{array}\right. \end{array}\right. .$$

(Rosanilin) (Rosolsäure)

Dieselben sind den von Graebe und Caro aufgestellten Formeln sehr ähnlich.

Es gelang jedoch Graebe und Caro[2]) nicht, den Kohlenwasserstoff: $C_{20}H_{18}$, als dessen Derivate ihren obigen Formeln gemäss Rosanilin und Rosolsäure aufzufassen seien, darzustellen. Beim Erhitzen von Rosolsäure mit Zinkstaub entstand wesentlich Benzol.

Spätere Untersuchungen von Dale und Schorlemmer[3]), Zulkowsky[4]), E. und O. Fischer (s. u.), Caro und Graebe[5]) zeigten nun, dass ausser dem Rosanilin: $C_{20}H_{19}N_3$, und der daraus gebildeten Rosolsäure: $C_{20}H_{16}O_3$, noch zwei entsprechende Homologe, $C_{19}H_{17}N_3$ (Para-rosanilin) und $C_{19}H_{14}O_3$ (Aurin oder Pararosolsäure) existiren. Nachdem nun ausserdem erkannt worden war, dass bei dem Erhitzen von Aurin mit Wasser auf eine hohe Temperatur Dioxybenzophenon[6]): $C_6H_4(OH)—CO—C_6H_4(OH)$, gebildet wird, stellten Caro und Graebe für das Para-rosanilin und das Aurin folgende Formeln auf:

---

[1]) Ber. (1877) 10, 1202. — [2]) Ann. (1875) 179, 190. — [3]) Ber. (1878) 11, 708. — [4]) Ann. (1878) 194, 109. — [5]) Ber. (1878) 11, 1117. — [6]) Vergl. Liebermann, Ber. (1872) 5, 144; (1873) 6, 951; (1878) 11, 1434.

$$C\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH\end{cases}\qquad C\begin{cases}C_6H_4.OH\\C_6H_4.OH.\\C_6H_4.O\end{cases}$$

(Para-rosanilin) (Aurin)

Für das homologe Rosanilin und die Rosolsäure ergaben sich daraus folgende Formeln:

$$C\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NH\end{cases}\end{cases}\quad\text{oder}\quad C\begin{cases}C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NH_2\end{cases}\\C_6H_4.NH\\C_6H_4.NH\end{cases}$$

(Rosanilin)

und

$$C\begin{cases}C_6H_4.OH\\C_6H_4.OH\\C_6H_3\begin{cases}CH_3\\O\end{cases}\end{cases}\quad\text{oder}\quad C\begin{cases}C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases}\\C_6H_4.OH\,.\\C_6H_4.O\end{cases}$$

(Rosolsäure)

Gleichzeitig mit Caro und Graebe gelangten Emil und Otto Fischer[1]) auf einem anderen Wege zu den hier dem Para-rosanilin, der Para-rosolsäure und deren Homologen gegebenen Formeln. Sie haben in entscheidender Weise gezeigt, dass die ersteren beiden Substanzen Derivate des Kohlenwasserstoffs Triphenylmethan: $CH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5,\\C_6H_5\end{cases}$ das Rosanilin und die Rosolsäure Abkömmlinge des homologen Kohlenwasserstoffs Diphenyltolylmethan: $CH\begin{cases}C_6H_4.CH_3\\C_6H_5\\C_6H_5\end{cases}$, sind. Es geht dieses aus folgenden Beobachtungen hervor. Wird das aus Pararosanilin darstellbare Para-leukanilin mit salpetriger Säure und dann mit Alkohol behandelt, so entsteht etwas Triphenylmethan. Umgekehrt kann man aus Triphenylmethan Para-leukanilin erhalten, wenn man es in das Trinitroderivat: $C_{19}H_{13}(NO_2)_3$, überführt und letzteres mit Zinkstaub und Essigsäure reducirt. Das Para-leukanilin ist demnach Triamidotriphenylmethan: $CH(C_6H_4.NH_2)_3$. Beim Erhitzen mit syrupdicker Arsensäurelösung auf 130 bis 140° geht es in Pararosanilin über. Das letztere kann auch in folgender Weise aus Triphenylmethan erhalten werden. Das Trinitrotriphenylmethan wird

---

[1]) Ann. (1878) 194, 242; Ber. (1878) 11, 1079; vergl. ibid. (1876) 9, 891; (1878) 11, 70, 195, 473, 612, 1598.

bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig in Trinitrotriphenylkarbinol: $C_{19}H_{12}(NO_2)_3.OH$, verwandelt, welches bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in essigsaures Para-rosanilin übergeht. Das letztere ist demnach Triamidotriphenylkarbinol: $C_{19}H_{12}(NH_2)_3OH$. Berücksichtigt man nun ferner, dass das Para-rosanilin durch Oxydation eines Gemenges von Anilin und p-Toluidin entsteht, so ergiebt sich daraus, dass die drei Amidogruppen desselben drei Wasserstoffatome in den drei verschiedenen Benzolresten des Triphenylmethans ersetzen müssen. Es ergeben sich demgemäss für das Para-leukanilin und für das Para-rosanilin folgende Formeln:

$$CH\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{cases} \qquad C(OH)\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{cases}.$$

(Para-leukanilin) (Para-rosanilin)

In Gegenwart von Säuren ist das Triamidotriphenylkarbinol nicht beständig, sondern geht unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser in sein inneres Anhydrid über, welches mit Säuren sich zu Salzen, den eigentlichen Farbstoffen, vereinigt. In diesen Salzen ist vielleicht ein Stickstoffatom als fünfwerthig anzunehmen:

$$C\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH.HCl\end{cases} \quad \text{oder} \quad C\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2Cl\end{cases}$$

(salzsaures Para-rosanilin)

In ganz analoger Weise zeigten dann E. und O. Fischer, dass Leukanilin und Rosanilin nichts Anderes sind, als Triamidodiphenyltolylmethan und Triamidodiphenyltolylkarbinol:

$$CH\begin{cases}C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NH_2\end{cases}\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{cases} \qquad C(OH)\begin{cases}C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NH_2\end{cases}\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{cases}.$$

(Leukanilin) (Rosanilin)

Das letztere geht ebenfalls wie das Para-rosanilin unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser mit Säuren Verbindungen ein, welche dann als Farbstoffe (Fuchsin) Verwendung finden.

Wie weit diese Beobachtungen dazu beigetragen haben, auch die Konstitution des Anilinvioletts, Anilinblaus und der übrigen sogenannten Anilinfarben und der Rosolsäuren aufzuklären, wird bei den einzelnen Verbindungen näher auseinandergesetzt.

E. und O. Fischer[1]) haben dann ferner die Konstitution des p-Rosanilins und Rosanilins in folgender Weise vollständig aufgeklärt.

---

[1]) Ber. (1880) 13, 2204.

Da in dem Dioxybenzophenon, welches beim Erhitzen von p-Rosanilin oder Aurin mit Wasser erhalten wird, die beiden Hydroxylgruppen die Parastellung gegen die Ketongruppe einnehmen (Band I, S. 687), so haben auch zwei Amidogruppen in dem p-Rosanilin die Parastellung. Dass dieses auch für die dritte Amidogruppe der Fall ist, folgt aus den Beziehungen des Rosanilins zu dem aus Bittermandelöl und Anilin gebildeten Diamidotriphenylmethan. Dasselbe enthält die Amidogruppen in der Parastellung, weil es mit salpetriger Säure in ein Dioxytriphenylmethan verwandelt wird, aus welchem durch Schmelzen mit Kali ebenfalls Di-para-oxybenzophenon [1]) entsteht. Da nun das aus p-Nitrobenzaldehyd und Anilin erhaltene p-Nitrodiamidotriphenylmethan bei der Reduktion in p-Leukanilin verwandelt wird, so folgt auch die Parastellung der dritten Amidogruppe im p-Leukanilin. Letzteres besitzt demnach die Konstitution:

$$CH\begin{cases}[1]C_6H_4[4]NH_2\\ [1]C_6H_4[4]NH_2\\ [1]C_6H_4[4]NH_2\end{cases}.$$

Mit der grössten Wahrscheinlichkeit folgt hieraus für das Leukanilin folgende Konstitutionsformel:

$$CH\begin{cases}[1]C_6H_4\begin{cases}[3]CH_3\\ [4]NH_2\end{cases}\\ [1]C_6H_4\ [4]NH_2\\ [1]C_6H_4\ [4]NH_2\end{cases}.$$

Daraus ergeben sich die Formeln des p-Rosanilins und Rosanilins.

Auf Grund dieser wissenschaftlichen Untersuchungen wurden zahlreiche Patente auf Verfahren zur Darstellung von Rosanilinfarbstoffen, namentlich von p-Rosanilin, genommen. Diese sind unten zusammengestellt.

Bildung. 1. Aus *Leukanilinen.*

Paraleukanilin (Bd. I, 353) und Leukanilin (Bd. I, 356) gehen bei der Oxydation in die entsprechenden Rosaniline über. Als Oxydationsmittel sind Arsensäure, Chloranil und Metalloxyde [Eisenoxyd, Braunstein, Bleisuperoxyd [2])], resp. Metallchloride empfohlen worden oder auch das Erhitzen der Chlorhydrate der Leukaniline an der Luft. Eine glatte Ueberführung der Leukaniline in die Rosaniline ist bisher noch nicht entdeckt worden.

a) Chloranil. Nach dem erloschenen Patent Nr. 11412 der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning wird 1 Thl. Leukanilin

---

[1]) O. Döbner, Ber. (1879) 12, 1466. — [2]) Vergl. Patent Nr. 16710, Bd. I, 354.

mit dem halben oder dem gleichen Gewichte Chloranil innigst gemischt und die Mischung nach längerem, schwachem Erwärmen mit Natron ausgekocht, wobei gechlorte Chinone in Lösung gehen. Die im Rückstand bleibende Rosanilinbase wird in Salzsäure gelöst, mit Kochsalz gefällt und umkrystallisirt. Diese Methode ist im Grossen nicht gut ausführbar; hingegen leistet sie bei der qualitativen Prüfung auf Leukobasen gute Dienste.

b) Metalloxyde. Das erloschene Patent Nr. 19484 der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning empfiehlt folgendes Verfahren. Eine innige Mischung von 1 Thl. salzsaurem Leukanilin mit einem Ueberschuss von Eisenoxydhydrat wird so lange auf 120 bis 160° (entweder in offenen oder in geschlossenen Gefässen) erhitzt, bis eine metallisch glänzende grüne Schmelze entstanden ist. Durch Auskochen der Masse mit Wasser, Filtriren der erhaltenen Lösung und Versetzen des Filtrats mit Kochsalz erhält man den gebildeten Farbstoff. Dieses Verfahren wird fabrikatorisch nicht ausgeführt, weil die Ueberführung des Leukanilins in Fuchsin nicht glatt verläuft.

2. Aus *Nitroderivaten des Triphenylkarbinols* und *Triphenylmethans.* (Vergl. Bd. I, 652.)

p-Rosaniline entstehen nach E. und O. Fischer (s. o.), wenn man Trinitrotriphenylkarbinol mit Essigsäure und Zinkstaub reducirt. Nach dem jetzt erloschenen Patent Nr. 16105 von Bindschedler und Busch lässt es sich auch durch Reduktion des Nitrodiamidotriphenylkarbinols (Bd. I, 652) herstellen.

Nach dem Patent Nr. 16750 von O. Fischer (übertragen an die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning) kann das p-Nitrodiamidotriphenylmethan direkt in p-Rosanilin übergeführt werden.

Das Patent Nr. 16750[1]) vom 24. Februar 1881, betitelt:

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Rosanilinreihe aus Nitroleukobasen des Triphenylmethans, hat folgenden Inhalt.

Das durch Kondensation von p-Nitrobenzaldehyd mit Anilinsalzen erhaltene p-Nitrodiamidotriphenylmethan wird durch einen Process in Rosanilin übergeführt dadurch, dass man es mit 2 Thln. festem Eisenchlorür unter Umrühren auf 160 bis 180° erhitzt, bis eine homogene bronceglänzende Schmelze entstanden ist. Die Schmelze wird sodann mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und das gelöste Fuchsin nach bekannten Methoden abgeschieden und gereinigt. An Stelle des Eisenchlorürs kann auch Zinnchlorür angewendet werden. Die gleiche Reaktion lässt sich bei den Homologen des Nitrodiamidotriphenylmethans, welche man durch Kondensation von p-Nitrobittermandelöl mit Toluidin oder einem Gemenge von Anilin und Toluidin erhält, ausführen.

---

[1]) Ber. (1882) 15, 101.

Patentanspruch: Die directe Ueberführung von Paranitrodiamidotriphenylmethan und seinen Homologen in Rosaniline durch Erhitzen mit reducirenden Metallsalzen.

Friedrich Stolz kondensirt nach seinem Patent Nr. 40340 (vom 7. November 1886; übertragen auf die Badische Anilin- und Sodafabrik) zunächst p-Nitrobenzaldehyd mit Benzol, Toluol oder Xylol durch koncentrirte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur zu p-Nitrotriphenylmethan und den Homologen desselben, verwandelt die so erhaltenen Kondensationsprodukte in Trinitroderivate und führt letztere in die entsprechenden Rosanilinderivate über.

Als ein Beispiel, wie sich dieses Verfahren ausführen lässt, dient die im Folgenden beschriebene Darstellung des Pararosanilins aus Paranitrobenzaldehyd und Benzol. 5 Thle. Paranitrobenzaldehyd und 20 Thle. Benzol werden mit 20 Thln. koncentrirter Schwefelsäure gemischt und unter häufigem Umrühren oder Schütteln so lange bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, bis der Paranitrobenzaldehyd verschwunden ist, was bei der Anwendung kleinerer Mengen ungefähr 1 bis 2 Tage erfordert. Nach dem Zusatz von Wasser wird das Benzol abdestillirt und das entstandene Monoparanitrotriphenylmethan, welches durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden kann und dann dünne farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 93 bis 94° bildet, durch Nitriren, z. B. mit rauchender Salpetersäure, in das bekannte Triparanitrotriphenylmethan übergeführt. Aus diesem letzteren kann nach ebenfalls bekannten Methoden entweder durch Oxydation zu Trinitrotriphenylkarbinol und darauf folgende Reduktion oder durch Ueberführung in Paraleukanilin und darauf folgende Oxydation Pararosanilin dargestellt werden. Bei der Anwendung von Toluol und Xylol verfährt man in ähnlicher Weise.

Die Nitrirung des Paranitrotriphenylmethans kann durch Eintragen desselben in rauchende Salpetersäure oder in ein Gemisch von koncentrirter Schwefelsäure mit Salpeter oder mit Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur oder in gelinder Wärme erfolgen. Man kann zweckmässig folgendermaassen verfahren: 1 Thl. Paranitrotriphenylmethan wird mit 5 Thln. koncentrirter Schwefelsäure innig gemischt und dann mit einer Lösung von 1 Thl. Salpeter in 5 Thln. koncentrirter Schwefelsäure unter Umrühren versetzt. Auf Zusatz von Wasser zu der so erhaltenen halbfesten Masse scheidet sich das gebildete Triparanitrotriphenylmethan krystallinisch aus, welches nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig den von Emil Fischer gefundenen Schmelzpunkt 207° zeigt.

Patentansprüche: 1. Darstellung von Monoparanitrotriphenylmethan und seinen Homologen durch Kondensation von Paranitrobenzaldehyd mit Benzol, Toluol und Xylol mittelst koncentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder bei gelinder Wärme.

2. Ueberführung des Monoparanitrotriphenylmethans durch Nitriren in Triparanitrotriphenylmethan, sowie der mit Toluol und Xylol erhaltenen Homologen des ersteren in dreifach nitrirte Triphenylmethanderivate.

3. Aus *Rosolsäure.*

p-Rosolsäure geht beim Erhitzen mit Ammoniak in p-Rosanilin über.

4. Aus *Methanderivaten*.

Anilin, resp. ein Gemenge von Anilin und o-Toluidin, liefert mit Halogenderivaten des Methans, z. B. mit Vierfachchlorkohlenstoff, Jodoform, Chlorpikrin u. a., direkt p-Rosanilin, resp. Rosanilin:

$$C\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{cases} + \begin{cases}C_6H_5.NH_2\\C_6H_5.NH_2\\C_6H_5.NH_2\end{cases} = 3\,HCl + C\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH.HCl\end{cases}.$$

Auch aus Aethylenchlorid erhielt Natanson, wie bereits oben erwähnt wurde, beim Erhitzen mit Anilin einen rothen Farbstoff, dessen Identität mit Fuchsin jedoch noch nicht konstatirt ist.

In dem erloschenen Patent Nr. 12096 von Salzmann und Krüger wird angegeben, dass man durch einstündiges Erhitzen von 60 Thln. Anilin und 15 Thln. Chlorpikrin auf 100 bis 210° (?) einen wasserlöslichen, rothen Farbstoff erhält.

Erlenmeyer will in seinem (jetzt erloschenen) Patent Nr. 30357 die Methylgruppe des Dimethylanilins oder Methylvioletts benutzen, um durch Oxydation dieser Substanzen in Gegenwart von Anilin Pararosanilin hervorzubringen.

Die Herstellung des Pararosanilins kann nach diesem Patent sowohl nach dem Arsensäureverfahren als auch nach dem Nitrobenzolverfahren geschehen. Nach dem Arsensäureverfahren werden 120 Thle. Dimethylanilin, 465 Thle. Anilin und 920 Thle. Arsensäure von 75 Proc. oder 123 Thle. Methylviolett, 501 Thle. Anilin und 558 Thle. Arsensäure von 75 Proc. unter Umrühren allmählich auf eine Temperatur von 189° gebracht und unter fortwährendem Umrühren so lange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten fest wird und sich zerreiben lässt. Dann wird die Schmelze ganz in derselben Weise verarbeitet, wie die Arsensäurefuchsinschmelze von dem sogenannten Rothöl. Nach dem Nitrobenzolverfahren werden 180 Thle. Dimethylanilin, 390 Thle. Anilinchlorhydrat, 555 Thle. Nitrobenzol und 15 Thle. Eisenfeile oder 205 Thle. Methylviolett, 582 Thle. Anilinchlorhydrat, 555 Thle. Nitrobenzol und 15 Thle. Eisenfeile unter Umrühren sehr allmählich auf 180° erhitzt und so lange bei dieser Temperatur erhalten, bis eine Probe der Schmelze nach dem Erkalten fest wird. Dann wird die Schmelze unter Zusatz von etwas Salzsäure ausgekocht und die filtrirten Auszüge mit Kochsalz ausgesalzen.

Die Herstellung von reinem Fuchsin nach diesem Verfahren dürfte nicht so einfach sein.

5. *Schmelzverfahren*.

Durch Kondensation von Anilin und p-Toluidin oder von Anilin, o-Toluidin und p-Toluidin mit Hülfe von Oxydationsmitteln oder Metallchloriden[1]) (Arsensäureverfahren, Quecksilber-

[1]) Vergl. H. Schiff, Ann. (1863) 125, 360; (1863) 127, 337.

verfahren[1]). Der zu der Oxydation (Wasserbildung) nöthige Sauerstoff wird öfters dem gleichzeitig angewandten Nitrobenzol oder Nitrotoluol entnommen (Nitrobenzolverfahren). Bei diesen Reaktionen bildet sich nach E. und O. Fischer vielleicht vorübergehend p-Amidobenzaldehyd, welcher mit Anilin zu Para-rosanilin oder mit Anilin und o-Toluidin zu Rosanilin zusammentritt. Beifolgende, von Krouber[2]) aufgestellte Tabelle (S. 400) erläutert die Thatsache, dass zu der Bildung von Fuchsin stets Toluidin neben Anilin vorhanden sein muss.

Bei dem Nitrobenzolverfahren entsteht vielleicht vorübergehend p-Nitrobenzaldehyd, welcher sich mit Anilin zunächst zu p-Nitrodi-p-amidotriphenylmethan kondensirt. Durch Reduktion des letzteren mittelst Eisenchlorür wird sodann p-Rosanilin gebildet. In analoger Weise entsteht aus Anilin und o-Toluidin Rosanilin[3]).

Auf den im Vorstehenden angeführten Reaktionen beruhen im Wesentlichen einige Verfahren, welche durch Patente geschützt waren oder es noch sind. Die im Auszuge hier mitgetheilten Patente werden jedoch praktisch nicht ausgeführt.

D. R.-P. Nr. 7991. (Erloschen.) — A. Herran und A. Chaudé. — Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Nitrobenzol, resp. Nitrotoluol auf Gemenge von Anilin oder einem Homologen und Metalldoppelchloriden.

Das Verfahren bezweckt die Herstellung des Fuchsins ohne Anwendung von Arsensäure. Es gründet sich darauf, dass Anilin oder dessen Homologe mit Metalldoppelchloriden sich zu metallhaltigen Verbindungen vereinigen, welche durch Erhitzen mit Nitrobenzol, Dinitrobenzol oder deren Homologen oder Substitutionsprodukten oder einem Gemisch dieser Körper auf eine Temperatur, die je nach der Natur der angewendeten Körper zwischen 140 und 210° liegt, in Farbstoffe übergehen. Die angewendeten Metalldoppelchloride entstehen durch Kombination eines Metallchlorids mit einem der folgenden Metallchloride: Aluminiumchlorid, Eisenchlorid, Chromchlorid, Titantetrachlorid, Zinntetrachlorid oder Antimonpentachlorid. Als besonders zweckentsprechend werden folgende empfohlen: Aluminiummagnesiumchlorid, Aluminiummanganchlorid, Aluminiumzinkchlorid, Aluminiumnatriumchlorid, Aluminiumcalciumchlorid, Aluminiumferrochlorid, Ferriferrochlorid, Ferri-

---

[1]) Das Quecksilberverfahren wird im Grossen nicht mehr angewendet. Die Methode desselben ist folgende. 10 Thle. Anilin werden auf dem Wasserbade allmählich mit 7 bis 8 Thln. Quecksilbernitrat versetzt und 8 bis 9 Stunden auf einer Temperatur von 100° erhalten. Der Farbstoff soll schöner bei Anwendung von Oxydulsalz als von Oxydsalz werden, aber in geringerer Menge entstehen. Bei der Reaktion wird metallisches Quecksilber abgeschieden und kann wieder zur Darstellung neuen Nitrates dienen. Das erhaltene salpetersaure Rosanilin wurde als Azaleïn in den Handel gebracht oder mit Kochsalz in salzsaures Salz (Rubin) übergeführt. — [2]) Ch. Girard et G. de Laire, Traité des dérivés de la houille, p. 347. — [3]) Vergl. M. Lange, Ber. (1885) 18, 1918.

Benzol		Nitrobenzol		Anilin			Nüance des durch Oxydation gebildeten Farbstoffs
Siedepunkt	Specifisches Gewicht bei 15°	Siedepunkt	Specifisches Gewicht bei 16°	Ausbeute aus 100 Thln. Nitrobenzol	Siedepunkt	Specifisches Gewicht bei 16°	
83— 84°	0,9118	205—210°	1,1591	59	180—185°	1,0205	Schmutzig violett } mit viel Violanilin.
80— 85°	0,9263	205—210°	1,1617	55	180—185°	1,0199	Röthlich violett } mit viel Violanilin.
85— 90°	0,9154	210—215°	1,1577	56	185—190°	1,0181	Rothviolett: Mauvanilin mit wenig Roth.
90— 95°	0,9210	210—215°	1,1455	63	185—190°	1,0139	Roth.
95—100°	0,9089	215—220°	1,1425	66	190—195°	1,0109	Roth.
100—105°	0,9071	220—225°	1,1365	73	195—200°	1,0060	Roth.
105—110°	0,9048	220—225°	1,1319	74	195—200°	1,0018	Roth.
110—115°	0,9033	225—330°	1,1235	69	200—205°	1,0009	Roth } mit viel Chrysotoluidin.
115—120°	0,9022	225—330°	1,1187	74	200—205°	0,9975	Rothgelb } mit viel Chrysotoluidin.
120—125°	0,9009	230°	1,1182	73	205—210°	0,9943	Roth.
125—130°	0,9001	230—235°	1,1093	74	205—210°	0,9926	Roth.

manganchlorid, Ferrimagnesiumchlorid, Ferrizinkchlorid, Ferricalciumchlorid oder Gemische dieser Doppelchloride unter sich. Mit reinem Anilin und Nitrobenzol entstehen in Wasser unlösliche, blaue[1]), mit Homologen rothe und graue Farbstoffe. Die rothen und grauen Farbstoffe lassen sich durch Wasser trennen, worin die ersteren löslich sind. Die blauen und grauen Farbstoffe werden in Sulfosäuren umgewandelt.

Man erhitzt z. B. 2 Thle. käufliches Toluidin mit 1 bis $1\frac{1}{2}$ Thln. eines Doppelchlorides, z. B. Aluminiumzinkchlorid, bis nahe zum Siedepunkt des Toluidins und fügt dann etwa $1\frac{1}{4}$ Thle. reines Nitrobenzol hinzu. Man erhitzt auf 180°, bis die Masse anfängt dickflüssig zu werden und eine herausgenommene Probe goldglänzend erscheint und beim Erkalten brüchig wird. Das Resultat dieser Operation ist ein Gemisch von Roth und Grau, welches man mit kochendem Wasser behandelt. Das Roth ist löslich in Wasser und krystallisirt, das Grau bleibt unlöslich zurück und wird mit Schwefelsäure löslich gemacht.

D. R.-P. Nr. **15120** vom 26. Januar 1881[2]). (Erloschen.) — Philipp Greiff. — Herstellung von Farbstoffen der Rosanilingruppe durch Einwirkung von Nitrobenzylchlorid auf Salze primärer aromatischer Amine bei Gegenwart von Oxydationsmitteln.

1 Aeq. Nitrobenzylchlorid wird mit 2 Aeq. schwefelsaurem Anilin oder Toluidin oder 1 Aeq. schwefelsaurem Anilin und 1 Aeq. schwefelsaurem Toluidin unter Zusatz von 1 Aeq. Eisenchlorid auf 170 bis 200° erhitzt, bis eine bronceglänzende Schmelze erhalten wird. Durch Auflösen dieser Schmelze in Wasser und Reinigung nach bekannten Methoden erhält man rothe Farbstoffe der Rosanilingruppe, die in Wasser löslich sind. Wendet man die Sulfosäuren von Anilin, Toluidin und ihren Homologen an, so erhält man Farbstoffe, welche die Sulfogruppe enthalten. Statt Anilin und Toluidin können ihre Homologen und statt der schwefelsauren Salze andere Salze dieser Basen angewendet werden; auch kann das Eisenchlorid durch andere Oxydationsmittel ersetzt werden.

D. R.-P. Nr. **19304** vom 3. Februar 1882 ab. Zusatzpatent zu Nr. 15120 vom 26. Januar 1881. (Erloschen.) — Philipp Greiff. — Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der Rosanilingruppe durch Einwirkung von Nitrobenzylchlorid auf Salze primärer aromatischer Amine bei Gegenwart von Oxydationsmitteln.

Inhalt: Ganz ebenso wie Nitrobenzylchlorid oder Nitrobenzylbromid wirken auf Anilin, seine Homologen oder deren Salze: 1. Andere Nitrobenzylverbindungen, bei denen das Chlor oder Brom durch andere Atomkomplexe ersetzt ist, vom Typus $C^6H^4\begin{cases}CH^2X\\NO^2\end{cases}$. Dahin gehören die ätherartigen Verbindungen und Alkohole, die sich nach bekannten Methoden aus Nitrobenzylchlorid oder -bromid durch Ersetzen des Chlors oder Broms

[1]) Induline. — [2]) Ber. (1881) **14**, 2078; Ind. (1881) **4**, 354.

durch andere Atomkomplexe bilden, z. B. Essigsäurenitrobenzyläther und Nitrobenzylalkohol. 2. Die mehrfach in der Seitenkette chlorirten und bromirten Nitrotoluole und die sich davon ableitenden ätherartigen Verbindungen. Die Entstehung derartiger Verbindungen kann mit dem Process der Farbstoffbildung vereinigt werden, und führe ich dafür folgendes Beispiel an: 1 Mol. Paranitrobenzylenbromid, 2 Mol. essigsaures Natron und 2 Mol. salzsaures Anilin werden unter Zusatz der nöthigen Menge Eisenchlorür nach Art einer Nitrofuchsinschmelze behandelt. Man erhält so eine glänzende Fuchsinschmelze. 3. Ebenso wie die unter 1. und 2. beschriebenen, vom Toluol sich ableitenden Substitutionsprodukte wirken die entsprechenden Substitutionsprodukte der Homologen des Toluols.

In dem Hauptpatent ist angegeben, dass die Herstellung von Farbstoffen aus Nitrobenzylchlorid oder -bromid und primären aromatischen Aminen bei Gegenwart oxydirender Mittel stattfindet; dieses ist dahin zu verstehen, dass hier, wie beim Nitrofuchsinprocess, die Gegenwart von sauerstoffübertragenden Körpern nothwendig ist. Als solche können sowohl metallisches Eisen, dessen Sauerstoffverbindungen und Salze, wie auch andere Metalle, deren Sauerstoffverbindungen und Salze in erforderlicher Menge angewendet werden. Wendet man in diesem Falle Oxydulverbindungen an, so werden dieselben durch den Sauerstoff der vorhandenen Nitrogruppe oxydirt und können dann Sauerstoff abgebend wirken. Die Salze der primären aromatischen Amine können auch durch die betreffenden Basen ersetzt werden.

D. R.-P. Nr. 41 929 vom 27. März 1886. — Heinrich Baum. — Verfahren zur Darstellung von Pararosanilinen aus paranitrobenzylirten Basen und den Halogensalzen aromatischer Basen.

Die Erfindung bezweckt die einfache Darstellung von Rosanilinderivaten von ganz bestimmter Konstitution, wie sie theilweise bis jetzt nach keinem anderen Verfahren dargestellt werden konnten.

Die Darstellung der Rosanilinfarbstoffe erfolgt bei einer Temperatur von 120 bis 140° C.

In den erloschenen Patenten Nr. 15 120 und 19 304 sind Verfahren beschrieben, die auf der Einwirkung von Nitrobenzylchlorid auf die Salze primärer, aromatischer Basen nach Art der Fuchsinschmelze beruhen, die also bei Temperaturen von 170 bis 200° C., bei denen ganz andere Resultate erzielt werden, arbeiten und bei denen die Bildung von Paranitrobenzylanilin überhaupt kaum möglich ist, und die nach der Art der Ausführung, sowie der erzielten Resultate mit meiner Erfindung nichts gemein haben.

Dasselbe ist mit dem Patent Nr. 14 945 der Fall, welches gleiche Moleküle Paranitrobenzylchlorid und aromatische secundäre oder tertiäre Amine bei Gegenwart von einem Molekül Eisenchlorid einwirken lässt und zwar bei Temperaturen von 150 bis 160° C.

Bei diesem Verfahren entstehen ganz andere Körper, wie die Einwirkung von Diphenylamin zeigt. Nach dem Patent Nr. 14 945 erhält man mit diesem Körper ein grünstichiges Blau, welches jedenfalls noch eine Benzylgruppe enthält, während man nach dem hier beschriebenen Verfahren ein bedeutend rötheres Blau ohne jede Spur von Grünstich erhält. Das neue Verfahren ergiebt sämmtliche primäre mono-, di- sowie trialkylirten und phenylirten Rosaniline in reiner, einheitlicher Form.

Es können nach demselben nie, wie dies bei den seither bekannten Methoden der Fall ist, gleichzeitig mehrere Farbstoffe der Rosanilinreihe entstehen, indem bei der Darstellung gemischter Rosaniline immer die Nitrobenzylgruppe an eine der Basen gebunden ist und die andere Base auf das Paranitrobenzylprodukt einwirkt. Die Darstellung der Farbstoffe erläutert folgendes Beispiel.

250 kg Paranitrobenzylanilin und 129 kg salzsaures Anilin werden mit 25 kg krystallisirtem Eisenchlorür gut gemischt, oder eine entsprechende Menge einer koncentrirten Lösung hinzugesetzt und diese Mischung alsdann sechs Stunden auf 125 bis 130° C. und endlich noch einige Zeit auf eine Temperatur von 140° C. erhitzt. Die Masse wird zuerst grasgrün und enthält alsdann einen in Sprit mit blauer Farbe löslichen Farbstoff, später wird dieselbe metallglänzend und ist beendet, sobald die grüngoldglänzende Masse beim Erkalten leicht bricht und sich in Sprit mit rein fuchsinrother Farbe löst, was gewöhnlich nach 10 bis 12 Stunden der Fall ist. Diese Schmelze wird nun wie die gewöhnliche Fuchsinschmelze ausgekocht, oder noch besser mit der zehnfachen Menge Wasser und 100 kg Salzsäure gelöst, was beinahe ohne Rückstand der Fall ist, dann mit 100 kg Kochsalz versetzt und erkalten gelassen. Hierbei scheidet sich eine geringe Menge eines bläulich färbenden schmutzigen Farbstoffes aus, welcher abfiltrirt wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält das Pararosanilin als Chlorhydrat. Dasselbe wird durch vorsichtiges Neutralisiren der Salzsäure ausgefällt und in bekannter Weise umkrystallisirt.

Ersetzt man nun in obiger Vorschrift das Anilinsalz durch salzsaures Toluidin oder Xylidin, so erhält man die entsprechenden homologen Rosaniline; den gleichen Zweck erreicht man durch Ersatz des Paranitrobenzylanilins durch seine Homologen wie Paranitrobenzyltoluidin oder -Xylidin.

Ersetzt man in gleicher Weise in obiger Vorschrift das salzsaure Anilin durch Halogensalze secundärer aromatischer Amine, wie z. B. Monomethylanilin, Diphenylamin u. s. w., so erhält man die monoamidosubstituirten Rosaniline als rothviolette bis violette Farbstoffe.

Ersetzt man weiter das Paranitrobenzylanilin durch tertiäre paranitrobenzylirte Amine, wie z. B. Monomethylparanitrobenzylanilin, und gleichzeitig das Anilinsalz durch Halogensalze secundärer Basen, so erhält man die symmetrisch disubstituirten Rosaniline von jeder gewünschten Zusammensetzung in Form violetter bis blauer Farbstoffe. Ersetzt man endlich das Paranitrobenzylanilin durch tertiäre paranitrobenzylirte Basen, wie z. B. salzsaures Methyldiphenylamin, so erhält man unsymmetrisch trisubstituirte, resp. alkylirte Rosaniline als violette bis blaue Farbstoffe. Es ist somit nach diesem Verfahren möglich, Farbstoffe von bestimmter Konstitution darzustellen, wie es bis jetzt nach keinem anderen Verfahren der Fall ist. Die Bildung der Farbstoffe erfolgt vollständig bei einer Temperatur von 120 bis 140° C. und lässt sich die Bildung durch Zusatz von Chlorzink noch beschleunigen.

Handelt es sich um die Darstellung von einheitlichen Rosanilinfarbstoffen, bei denen nur eine Base zur Verwendung gelangt, so lässt sich die Darstellungsweise insofern vereinfachen, als man direkt die molekulare Mischung von Paranitrobase und salzsaurer Base darstellen kann, indem man auf je 2 Mol. Base 1 Mol. Paranitrobenzylchlorid bei Gegenwart von etwas Wasser bei 80 bis 100° C. längere Zeit einwirken lässt und dann die so erhaltene Mischung in der oben beschriebenen Weise bei einer Temperatur von 120 bis 140° C. mit Eisenchlorür behandelt.

Patentanspruch: Das Verfahren zur Darstellung von Pararosanilin und seinen Homologen, sowie mono-, di-, trialkylirten und phenylirten Abkömmlingen durch Einwirkung von folgenden paranitrobenzylirten sekundären und tertiären aromatischen Basen bei 120 bis 150° C.

Paranitrobenzyl - Anilin	Paranitrobenzyl - Methylorthotoluidin
„ - Methylanilin	„ - Aethylorthotoluidin
„ - Aethylanilin	„ - Orthotolylphenylamin
„ - Diphenylamin	„ - Orthoditolylamin
„ - Benzylanilin	„ - Paraxylidin
„ - Orthotoluidin	„ - Aethylparaxylidin
„ - Methylparaxylidin	„ - Metaxylidin
„ - Aethylmetaxylidin	„ - Methylmetaxylidin

auf entweder nachstehend aufgeführte Halogensalze primärer aromatischer Basen, oder Halogensalze tertiärer aromatischer Basen bei Gegenwart von Eisenchlorür resp. Eisenoxydulverbindungen.

Halogensalze von Anilin	Halogensalze v. Methylorthotoluidin
„ „ Aethylanilin	„ „ Benzylorthotoluidin
„ „ Methylanilin	„ „ Orthoditolylamin
„ „ Benzylanilin	„ „ Aethylorthoditolylamin
„ „ Diphenylamin	„ „ Methylorthoditolylamin
„ „ Methyldiphenylamin	
„ „ Aethyldiphenylamin	„ „ Benzylorthoditolylamin
„ „ Benzyldiphenylamin	„ „ Orthotolylphenylamin
„ „ Dibenzylanilin	„ „ Dibenzylorthotoluidin
„ „ Orthotoluidin	„ „ Paraxylidin
„ „ Aethylorthotoluidin	„ „ Metaxylidin

Darstellung des Fuchsins.

Das Fuchsin wird heute ausschliesslich nach zwei Methoden fabrikmässig dargestellt, nach dem Arsensäureverfahren und nach dem Nitrobenzolverfahren. Letzteres ist immer mehr und mehr — wenigstens in Deutschland — in Aufnahme gekommen, weil nach ihm ein giftfreies Fuchsin erhalten und die Aufarbeitung der arsenhaltigen Laugen und Rückstände vermieden wird. Der nach dem Arsensäureverfahren hergestellte Farbstoff ist stets mehr oder weniger arsenhaltig. In den meisten Fällen würde ein Arsengehalt nicht nachtheilig sein; jedoch zu gewissen Zwecken, z. B. zum Färben von Genussmitteln, darf ein arsenhaltiger Farbstoff nicht zugelassen werden. Schwierigkeiten machte früher auch die Beseitigung der arsenhaltigen Rückstände. Das eine Zeit lang ausgeübte Quecksilberverfahren wird heute nicht mehr angewendet.

Nach beiden Methoden wird zunächst das Anilin mit den erforderlichen Zusätzen in einem geschlossenen gusseisernen Kessel (Schmelzkessel, Fig. 1) unter Umrühren erhitzt und eine Rohschmelze dargestellt. Das Erhitzen der Kessel geschieht mit heisser Luft oder direktem Feuer (öfters mit Gasbrennern), bei kleinerem Betriebe auch im Oel- oder Paraffinbade.

Die erhaltene Rohschmelze wird nach dem Erkalten zerkleinert und mit Wasser ausgezogen. Die filtrirte Lösung liefert den Farbstoff in Krystallen, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Die Ausbeute an krystallisirtem Fuchsin beträgt 30 bis 40 Proc. des Anilinöls. Der Rest des letzteren wird theils bei der Fabrikation des Farbstoffs als Destillat (*échappés*) gewon-

Fig. 1.



Schmelzkessel für Fuchsin.

A Schmelzkessel. — *b* Mannloch. — *c* Ableitungsrohr für die Anilindämpfe (und eventuell Nitrobenzoldämpfe) (*échappés*). — *d* Rührer. — *e* Oeffnung zum Entleeren des Kessels.

nen oder in andere Farbstoffe und harzige Substanzen umgewandelt. Zur Verarbeitung dieser Nebenprodukte, wie der arsenhaltigen Laugen, welche bei dem Arsensäureverfahren erhalten werden, sind eine Reihe von Methoden vorgeschlagen worden, welche unten näher beschrieben sind.

1. Das Arsensäureverfahren [1]).

a) Die Materialien. Das zur Anwendung kommende *Rothöl* besteht aus 33,3 Proc. Anilin, 24 Proc. p-Toluidin und 42,7 Proc. o-Toluidin. Es

[1]) Vergl. besonders O. Mühlhäuser, Dingl. (1887) **266**, 455, 503 und 547; ferner A. W. Hofmann, G. de Laire und Ch. Girard, Exposition uni-

wird durch Mischen von 1 Thl. Anilin und 2 Thln. gewöhnlichem Toluidin (36 Proc. p-Toluidin und 64 Proc. o-Toluidin enthaltend) hergestellt, besitzt das spec. Gew. 1,008 bei 15° und destillirt zwischen 190 bis 198°. Der Theorie nach sollte man annehmen, dass zur Herstellung von Fuchsin ein Gemenge von 1 Mol. Anilin, 1 Mol. o-Toluidin und 1 Mol. p-Toluidin zur Anwendung kommen müsste. Ein solches Gemisch würde 30 Proc. Anilin, 35 Proc. o-Toluidin und 35 Proc. p-Toluidin enthalten; jedoch liefert ein solches Oel nicht die höchste Ausbeute an Fuchsin, sondern es muss zu diesem Zweck ein Ueberschuss von o-Toluidin angewendet werden.

Die zur Oxydation nöthige *Arsensäure* enthält 60 bis 75 Proc. As_2O_5 und bildet einen Syrup vom spec. Gew. 1,85 bis 2,3. Sie muss frei von Salpetersäure sein und darf nur geringe Mengen (bis 1 Proc.) arsenige Säure enthalten. Letztere wird nach dem Neutralisiren durch Natriumdikarbonat mit $^1/_{10}$ Jodlösung bestimmt. Sie soll ferner beim Uebersättigen mit Ammoniak keinen beträchtlichen Niederschlag von Kalk geben.

b) Die Schmelze. 1000 kg Rothöl und 1500 bis 1700 kg Arsensäure werden in den Schmelzkessel gebracht und unter fortwährendem Umrühren 8 bis 10 Stunden bis auf 190° erhitzt. Im Anfange kann man ziemlich stark heizen, da es einige Zeit dauert, bis die ganze Masse warm ist; sobald aber die Temperatur des Inhaltes gegen 180° kommt, muss die Stärke des Feuers sehr gut regulirt werden, damit nicht zu viel unverändertes Anilinöl abdestillirt und die Schmelze nicht anbrennt. Die entweichenden Dämpfe von Wasser, Anilin, o-Toluidin und wenig p-Toluidin werden durch eine Kühlschlange kondensirt. Aus der Menge der abdestillirten Basen kann der Verlauf der Schmelze schon annähernd beurtheilt werden; ausserdem wird dieselbe durch Entnahme von Proben kontrollirt. Sobald etwa die Hälfte des Rothöls abdestillirt ist und eine herausgenommene Probe rasch zu einer harten, spröden, bronzefarbigen Masse erstarrt, wird das Feuer entfernt, und der Process unter fortwährendem Rühren zu Ende geführt. Man lüftet sodann die an der Ausflussöffnung des Kessels befestigte Platte und lässt die Schmelze in eiserne oder angefeuchtete Holzgefässe ausströmen, wo sie zu einer grünglänzenden, spröden Masse erstarrt. Die letzten Reste der Schmelze werden mit langen Krücken herausgezogen. In einigen Fabriken wurde früher die Schmelze nach beendigter Reaktion durch Wasser flüssig gemacht (hydratisirt) und durch Dampf herausgedrückt. Die entleerten Kessel können sofort wieder mit neuem Rothöl und Arsensäure beschickt werden.

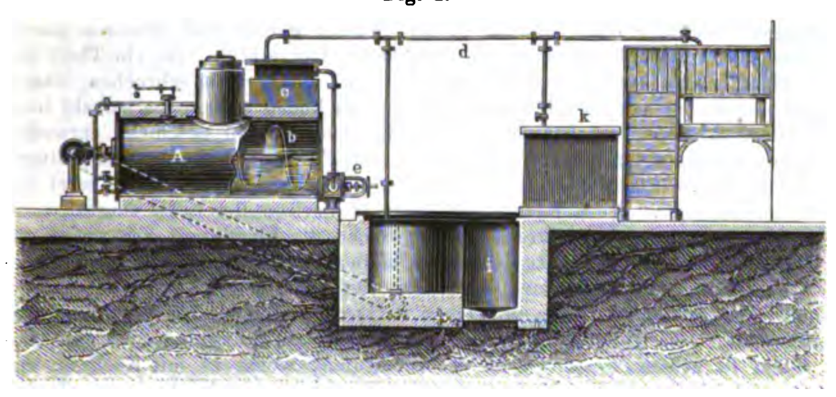
Aus dem Destillat wird das Oel mit Kochsalz vollständig abgeschieden und, da es noch p-Toluidin enthält, mit frischem Rothöl versetzt nochmals zur Rothschmelze verwendet. Die dann erhaltenen *échappés*, welche wesentlich aus o-Toluidin und Anilin bestehen, werden nicht mehr mit Arsensäure verschmolzen, sondern dienen zur Herstellung von Safranin und Azofarbstoffen.

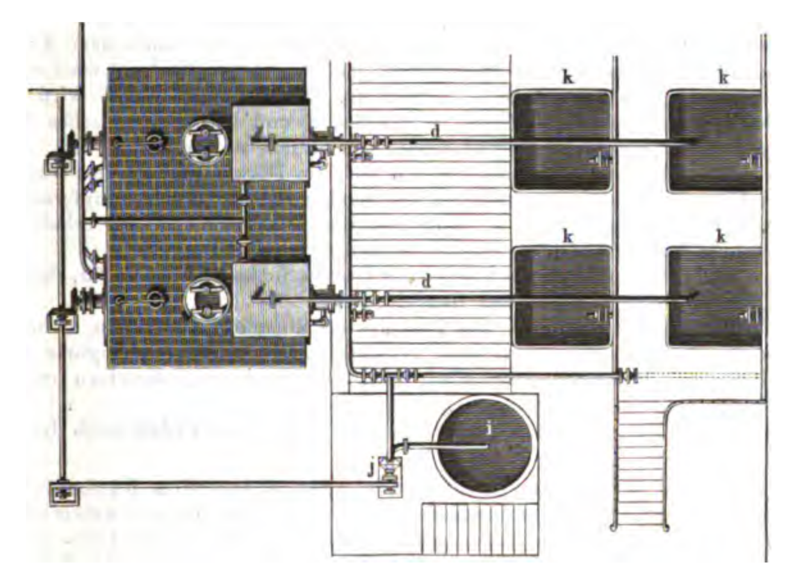
c) Verarbeitung der Schmelze. Die Rohschmelze, welche aus arsenigsaurem und arsensaurem Rosanilin besteht, ausserdem aber noch andere Farbstoffe und Harze enthält, wird, um reines Fuchsin (salzsaures Rosanilin) daraus zu gewinnen, zunächst mit Wasser ausgelaugt. Diese

verselle de 1867 à Paris, Rapports du jury international (Paris, Paul Dupont, 1867); Ch. Lauth, in dict. de chimie von Wurtz; Girard et de Laire, Traité des dérivés de la houille, pag. 555; A. Wurtz, Progrès de l'industrie des matières colorantes 1876, 52; P. Schoop, Dingl. (1885) 258, 276.

Operation wird in mit Rührer versehenen, geschlossenen, liegenden eisernen Cylindern (Extraktoren) unter Druck vorgenommen. Dieselben sind entweder

Fig. 2.





Apparat zum Auskochen der Fuchsinschmelze und zur Darstellung krystallisirten Fuchsins.

A eiserner Cylinder mit Sicherheitsventil, Oeffnungen zum Einströmen des Dampfes, Mannloch, Rührer *b* und der Filtrirvorrichtung *c*. Die Länge des Cylinders beträgt 2,8 m, die Höhe 1,95 m, die Breite des Doms 0,80 m. — *d* Röhren, welche die filtrirte Flüssigkeit nach den Krystallisirkufen *k k* leiten. — *e* Klappe zur Kommunikation zwischen *A* und *c*. — *i* Behälter für Mutterlaugen, welche durch eine Pumpe *j* nach *A* gebracht werden können.

in einem Ofen eingemauert oder mit einem eisernen Mantel umgeben, um sie auch von aussen durch Dampf erhitzen zu können.

Die Rohschmelze wird je nach der Form, in der sie erhalten wird, entweder im breiigen Zustande oder zerkleinert in die zur Hälfte mit Wasser oder Mutterlaugen von einer früheren Operation gefüllten Kessel gebracht und der Rührer in Bewegung gesetzt. Nachdem die ganze Schmelze eingetragen, wird der Kessel bis zu $^3/_4$ mit Wasser gefüllt und letzteres durch Dampf von 4 bis 5 Atmosphären auf 120 bis 140° erhitzt. Ist ein Theil des Farbstoffs in Lösung gegangen, so wird das Umrühren unterbrochen, damit die ungelösten harzigen Bestandtheile sich zu Boden setzen, und sobald letzteres geschehen, die Flüssigkeit filtrirt. Das Filtriren geschieht entweder durch Filterpressen oder besser durch eine Filtrirvorrichtung (Dampffilter), welche in hölzernen oder eisernen Kästen, welche sich über dem Kessel befinden, besteht. Diese Kästen enthalten in horizontaler Lage ausgespannte Filtertücher oder Filzplatten, durch welche die Flüssigkeit von unten gedrückt wird. Der bei der Filtration bleibende Rückstand (Fuchsinrückstand) kann auf Arsensäure verarbeitet werden.

Das Filtrat lässt man in offenen Gefässen auf 60 bis 70° abkühlen, wobei sich etwas violetter Farbstoff abscheidet, und bringt es nach dem Absitzen in grosse hölzerne oder eiserne Kufen, worin es mit Kochsalz zusammengebracht wird. Man wendet gewöhnlich so viel Kochsalz an, als das Gewicht der Schmelze betrug. Das Kochsalz hat den Zweck, das in Kochsalzlösung sehr schwer lösliche Fuchsin abzuscheiden. Das nach dem Arsensäureverfahren dargestellte arsenigsaure und arsensaure Fuchsin wird dabei gleichzeitig in salzsaures Salz übergeführt. Nach einigen Tagen wird das erhaltene Rohfuchsin abfiltrirt, abgewaschen und durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Salzsäure gereinigt.

Die schönsten Krystalle scheiden sich am Deckel und an den Wänden der Krystallisationsgefässe oder an hineingehängten Holz- oder Kupferstäben ab. Am Boden der Gefässe befindet sich eine geringere Sorte. Die erhaltenen Krystalle werden abfiltrirt, getrocknet und durch Siebe sortirt.

Die grössten Krystalle werden als Diamantfuchsin, Fuchsin 00, doppelt raffinirtes Fuchsin etc. in den Handel gebracht.

Die bei der Reinigung des Fuchsins erhaltenen Mutterlaugen enthalten noch gelbe (Phosphine), violette (Violanilin, Mauvanilin, phenylirte Rosaniline) und braune (Marron) Farbstoffe. Die Gewinnung derselben ergiebt sich aus nebenstehender Tabelle.

Diese Mutterlaugen enthalten nach Graebe[1]) ausserdem noch Leukanilin.

d) Die Wiedergewinnung des Arsens aus den Rückständen und Laugen. Die Nutzbarmachung der bei dem Arsensäureverfahren bleibenden arsenhaltigen Rückstände und Laugen, zumal da letztere natürlich nicht in die Flüsse gelassen werden dürfen, ist von grosser Wichtigkeit. Die Arsenrückstände wurden früher an bestimmten Stellen im Meer versenkt. Heute werden dieselben und die Laugen wieder auf Arsensäure verarbeitet. Hierfür sind folgende Methoden in Vorschlag gekommen.

1. Rückstände. Nach einem französischen Patent von Tabourin und Lemaire[2]) werden die festen, arsenhaltigen Rückstände in einem Ofen verbrannt. Das dabei entweichende Arsen wird zu arseniger Säure oxydirt und als solche aufgefangen. A. Leonhardt[3]) verbrennt diese Rückstände auf

---

[1]) Ber. (1879) **12**, 2241. — [2]) Bull. (1866) **6**, 254; Wagner's Jahresb. 1867, 581; vergl. Brimmeyer, Dingl. **184**, 145. — [3]) D. R.-P. Nr. 3216 vom 25. December 1877. (Erloschen.)

Schmelze

mit Wasser oder Schmelzrückstandsbrühe eine Stunde gekocht, dann absitzen gelassen und heiss filtrirt.

Lösung

(enthält Fuchsine, Phosphine und Mauvanilin als Arsenverbindungen, ausserdem freie arsenige Säure und Arsensäure) wird mit Salzsäure und festem Kochsalz versetzt und nach vollständigem Erkalten filtrirt.

- **Niederschlag:** Rohfuchsin wird in Wasser gelöst, mit Soda behandelt und filtrirt.
  - **Lösung** wird mit Salzsäure schwach angesäuert und mit Kochsalz versetzt.
    - **Krystalle** werden gesammelt, getrocknet und nach Grösse durch Siebe sortirt. *Diamantfuchsin*, *Fuchsin 00*, *Fuchsin 0*, *Fuchsin B*.
    - **Lauge** dient zum Umkochen von Rohcerise.
  - **Rückstand** wird zunächst mit verdünnter Arsensäure ausgekocht, um Fuchsin und Phosphin auszuziehen. Der Rückstand wird hierauf mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und filtrirt
    - **Rückstand** *Violanilin*, *Mauvanilin* kann durch Destillation in Anilin, Diphenylamin etc. zersetzt werden.
    - **Lösung** wird partiell mit Soda gefällt. Das sich dabei abscheidende Braun wird in das Chlorhydrat verwandelt u. bildet das *Marron*.
- **Lösung** wird lauwarm mit Kalk und Soda versetzt und dann die sich abscheidende Base abgeschöpft.
  - **Abgeschöpfte Base:** Rohcerise (enthält Fuchsin und Phosphin) wird in heisser verdünnter Salzsäure gelöst; die filtrirte Lösung wird mit Salzsäure und Kochsalz versetzt.
    - **Niederschlag:** Rohfuchsin.
    - **Filtrat:** mit Soda versetzt liefert *Cerise*.
  - **Flüssigkeit:** wird destillirt, wobei *Anilin* übergeht; die zurückbleibende Lauge wird auf Arsensäure verarbeitet.

Rückstand

wird nochmals unter Zusatz von etwas Arsensäure ausgekocht und nach dem Absitzen filtrirt.

- **Lösung:** *Schmelzrückstandsbrühe* dient zum Auskochen der Schmelze
- **Rückstand:** (enthält Arsen, Violanilin, Mauvanilin, humusartige Substanzen) wird nicht verwendet oder auf Arsensäure verarbeitet.

einem Herde. Mit der aus dieser Verbrennung resultirenden Wärme wird ein unmittelbar daran stossender Flammofen geheizt, und weiter werden die aus diesem Flammofen abziehenden heissen Gase zur Eindampfung der bei der Fabrikation abfallenden Arsenlaugen benutzt, indem dieselben über mit den Laugen gefüllte Abdampfwannen hinwegstreichen. Der trockne Wannenrückstand wird in dem vorhin erwähnten geheizten Flammofen der Röstung und Sublimation unterworfen. Das daraus sublimirende, nebst dem bei der Verbrennung der festen Rückstände entweichenden Arsen geht mit den Feuergasen über die Abdampfwannen und sammelt sich in den hinter den Abdampfwannen angelegten Giftfängen üblicher Konstruktion, die bis zum Schornstein führen. Die durch das verdampfende Wasser abgekühlten und auch mit Wasserdampf gesättigten Feuergase lassen die arsenige Säure ausserordentlich rasch fallen, so dass bei verhältnissmässig kleinen Giftfängen dennoch kein Arsen in den Schornstein gelangt. Die Sohle des Flammofens liefert eine Schlacke, die, wenn bei der Fuchsinfabrikation wenig Kalk angewendet worden ist, fast nur aus Kochsalz, kohlensaurem und arsensaurem Natron besteht, welche Bestandtheile wieder in die Fabrikation eingehen.

2. Laugen. Cl. Winkler[1]) hat folgendes Verfahren vorgeschlagen. Die Mutterlauge von der Fuchsinkrystallisation wird mit Soda eben neutralisirt, der sich abscheidende Farbstoff abfiltrirt und die klare Lauge nach weiterem Zusatz von Soda bis zum Eintritt der Salzhaut in eisernen Pfannen abgedampft. Die koncentrirte heisse Salzlösung wird sodann sofort mit gepochtem Kalkstein und Steinkohlenpulver gemengt, bis die Masse erstarrt ist. Auf je 100 kg gesättigtes arsensaures Natrium wendet man 30 kg gepochten Kalkstein und 25 kg Steinkohlenpulver an. Bei der Destillation dieses Gemisches entweicht metallisches Arsen, welches entweder als solches aufgefangen oder durch Luft zu arseniger Säure verbrannt wird. Letztere lässt sich mit Salpetersäure oder Königswasser wieder in Arsensäure verwandeln. Auf 400 kg gepulverte arsenige Säure sind 300 kg Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. erforderlich.

2. Das Nitrobenzolverfahren.

Ueber die Ausführung des Verfahrens liegen folgende Veröffentlichungen vor. Nach Haeussermann[2]) werden von dem anzuwendenden Anilin, welches ein spec. Gew. von 1,006 bis 1,007 bei 15° haben muss, zunächst $^2/_3$ mit Salzsäure ein wenig übersättigt, dann auf 140° erhitzt und zu dem entwässerten salzsauren Salz das andere Drittel Anilin hinzugesetzt. Hierdurch wird das Anbacken des Anilinsalzes an die Gefässwände vermieden. Die Mischung wird sodann in den Schmelzkessel gebracht, auf 100 Thle. Anilin mit 50 Thln. reinem Nitrobenzol und unter Umrühren und allmählichem Zusatz von 3 bis 5 Thln. Eisenfeile auf 190° erhitzt. Die Kontrolle der Farbstoffbildung geschieht durch Probenehmen wie bei dem Arsensäureverfahren. Nach Beendigung der Operation werden unverändertes Nitrobenzol und Anilin durch Wasserdampf übergetrieben. Die weitere Verarbeitung der Rohschmelze geschieht wie nach dem Arsensäureverfahren. — Nach einer anderen Vorschrift von Haeussermann[3]) werden

---

[1]) Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses 1875, 211. — [2]) Verh. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfl. 1879, 123; Wurtz, Dictionnaire de chimie, Suppl. 155. — [3]) Die Industrie der Theerfarbstoffe, Stuttgart 1881, 24.

100 Thle. Rothanilin, 40 Thle. Nitrobenzol und 2 bis 3 Thle. Eisen angewendet. An Stelle des letzteren kann auch Chlorzink benutzt werden, nur ist dann weniger Nitrobenzol zu nehmen. — Wurtz[1]) giebt folgende Verhältnisse an. 38 kg Rothöl, 17 bis 20 kg Nitrobenzol, 18 bis 22 kg Salzsäure und 2 kg Gussspähne werden ca. 5 Stunden auf 180° erhitzt. Das Gemenge bleibt lange Zeit flüssig; endlich verdickt es sich, und man muss dasselbe umrühren. Dabei steigt die Temperatur auf 184 bis 195°. — Nach einer älteren Vorschrift von Coupier werden zur Erzeugung eines Toluidinroths 67 Thle. Toluidin, 95 Thle. Nitrotoluol, 65 Thle. Salzsäure und 7 Thle. Eisenchlorür oder die entsprechende Menge Eisenchlorid auf 190° erhitzt.

Zu diesen Publikationen sei bemerkt, dass in denselben ganz richtig die Anwendung von Eisensalzen als Sauerstoffüberträger angegeben ist. Das Verhältniss des — natürlich wesentlich toluidinhaltigen — Anilins zu dem — natürlich wesentlich nitrotoluolhaltigen — Nitrobenzol dürfte in den einzelnen Fabriken Schwankungen unterliegen; ebenso werden in der Menge der zugefügten Salzsäure und des Eisens — resp. Eisenchlorürs —, der Höhe der eingehaltenen Temperatur und der Zeitdauer der Schmelze Unterschiede obwalten, welche sich einer genauen Veröffentlichung vor der Hand entziehen.

Im Allgemeinen, darf man annehmen, wird bei der Herstellung des gewöhnlichen Fuchsins ein Rothanilin angewendet, welches fast gleiche Mengen von Anilin und o-Toluidin und etwas weniger p-Toluidin enthält, und welches mit einem Rothnitrobenzol verschmolzen wird, in welchem sich Nitrobenzol, o-Nitrotoluol und p-Nitrotoluol in demselben Verhältniss, wie die aus ihnen hergestellten Basen vorfinden. Die Dauer der Schmelze kann 10 bis 24 Stunden betragen, die Höhe der Temperatur 160 bis 180°.

Die Verarbeitung der Schmelze auf Fuchsin geschieht in ähnlicher Art wie die der Arsensäureschmelze. Die erstarrte und zerkleinerte Masse wird zunächst in einen Extraktor gebracht und mit Wasser ausgekocht, wobei unverändertes Nitrobenzol und Anilin übergehen. Die erhaltene Lösung wird filtrirt und das Filtrat der Krystallisation überlassen. Aus den Laugen scheidet sich das Fuchsin zunächt gemengt mit anderen Farbstoffen aus, von welchen es durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gereinigt wird. Das reine Fuchsin wird dabei schliesslich in gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Grössere werden von kleineren Individuen nach dem Trocknen durch Siebe getrennt.

Als Nebenprodukt werden bei der Reinigung des Fuchsins schwer lösliche violette Farbstoffe und das in den letzten Mutterlaugen sich findende Phosphin gewonnen.

Die bei dem Auskochen der Schmelze bleibenden Rückstände werden gewöhnlich verfeuert.

Werden dieselben in liegenden Retorten, wie sie bei der Braunkohlendestillation dienen, der trockenen Destillation unterworfen, so entsteht nach einem Patente der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation[2]) in Berlin ein Gemenge von Anilin, Toluidin, Xylidin, Naphtylamin, Akridin und Diphenylamin, welches sich durch fraktionirte Destillation trennen lässt. Die in den Retorten bleibenden Koks werden verfeuert.

---

[1]) Progrès de l'industrie des matières colorantes artificielles. Paris 1876, 58. — [2]) D. R.-P. Nr. 2983 vom 6. Januar 1878; erloschen.

Eigenschaften der Rosaniline und deren Salze.

Von den beiden im technischen Fuchsin vorkommenden Basen ist bis jetzt wesentlich das Rosanilin, welches die Hauptmenge des Farbstoffs ausmacht, untersucht worden, während das p-Rosanilin weniger bekannt ist. Die unten folgenden Angaben gelten daher in erster Linie für das Rosanilin und dessen Salze.

$$\text{Rosanilin: } C_{20}H_{21}N_3O = C(OH)\begin{cases}[1]C_6H_3 \begin{cases}[3]CH_3 \\ [4]NH_2\end{cases} \\ [1]C_6H_4 \quad [4]NH_2 \\ [1]C_6H_4 \quad [4]NH_2\end{cases}.$$

Die Zusammensetzung der Base wurde von A. W. Hofmann festgestellt.

Das Rosanilin (Rosanilinbase) scheidet sich aus der heiss gesättigten Lösung ihres salzsauren oder essigsauren Salzes auf Zusatz von Kalilauge, Natronlauge, Ammoniak, Barytwasser oder Kalkmilch in fast farblosen, an der Luft bald röthlich werdenden Blättchen ab. Sie ist wenig in Wasser, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol oder Aether, besser in Alkohol löslich. Aus alkoholischem Ammoniak, auch aus Kalkwasser wird sie in guten Krystallen erhalten. Beim Erhitzen auf ca. 100° giebt sie nur wenig Wasser ab, bei höherer Temperatur wird sie unter Bildung von Anilin verkohlt.

Das Rosanilin ist eine dreisäurige Base, welche mit 1 und 3 Mol. Säure Salze bildet. Von denselben finden einige mit 1 Mol. Säure als rothe Farbstoffe Anwendung.

Durch Reduktionsmittel wie Zink und Salzsäure oder Essigsäure, Zinnchlorür, schweflige Säure, Schwefelammonium werden die gefärbten Lösungen der Rosanilinsalze in die farblosen Lösungen der Leukanilinsalze, welche beim Schütteln mit Luft nicht in Rosanilinsalze übergehen, verwandelt. Die sehr stark reducirende Jodwasserstoffsäure spaltet das Rosanilin und führt es theilweise in diejenigen Basen über, aus welchen es entstanden ist, nämlich in Anilin, o-Toluidin und p-Toluidin. Aus p-Rosanilin entsteht Anilin und p-Toluidin. Kocht man Rosanilin mit Essigsäureanhydrid, so entsteht Tetracetylrosanilin [1]: $C_{28}H_{29}N_3O_5$, welches ein amorphes röthliches Pulver bildet.

Wird Fuchsin mit Wasser auf eine höhere Temperatur erhitzt, so entstehen nach C. Liebermann [2]) Dioxybenzophenon: $CO\begin{cases}C_6H_4.OH \\ C_6H_4.OH\end{cases}$,

[1]) E. Renouf, Ber. (1883) **16**, 1303. — [2]) Ber. (1878) **11**, 1434; (1883) **16**, 1929.

Oxyamidohomobenzophenon: $CO\begin{cases}C_6H_4.OH\\C_6H_3(CH_3)(NH_2)\end{cases}$, und Diamidohomobenzophenon: $CO\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_3(CH_3)NH_2\end{cases}$. Salpetrige Säure führt das Fuchsin in eine Hexaazoverbindung über, welche beim Kochen mit Wasser Rosolsäure liefert. Durch Chlorwasser [1]), Chlorkalk, Kaliumpermanganat werden Fuchsinlösungen dunkelmissfarbig, mit Bromdämpfen geben sie eine violette Färbung oder nach einiger Zeit violette Flocken (zum Unterschiede davon wird Rothwein hellgelb). Rauchende Schwefelsäure mit 20 Proc. Anhydridgehalt [Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik [2])] oder Schwefelsäuremonochlorhydrin: SO_3HCl [E. Jacobsen [3])], verwandelt Rosanilin in Sulfosäuren (Fuchsin S, Rosanilinsulfosäure, Säurerubin). — Reines arsenfreies Fuchsin ist selbst in starker Dosis nicht gesundheitsgefährlich [Bergeron und Clouet [4]), Seidler [5]), Grandhomme], ebensowenig die aus ihm darstellbaren Farbstoffe Triphenylrosanilin, Methylviolett und Methylgrün. Aldehyd oder alkoholische Schellacklösung liefern mit Rosanilin einen blauen Farbstoff (vergl. Aldehydgrün). Wird eine mit schwefliger Säure entfärbte Fuchsinlösung mit Aldehyden behandelt, so entstehen nach Caro [6]) violette Färbungen. Bemerkenswerth ist, dass die Fuchsinlösung durch Chloralhydrat unverändert bleibt, während sie durch Chloral, $CCl_3.COH$, sofort violettroth gefärbt wird. Es spricht dieses dafür, dass das Chloralhydrat ein zweiatomiger Alkohol: $CCl_3.CH(OH)_2$, ist.

Jodmethyl, Jodäthyl, Salpeteräther u. s. w. führen das Rosanilin und seine Salze in methylirte, äthylirte etc. Rosaniline über, welche auch als violette und grüne Farbstoffe (Hofmann's Violett, Jodgrün) Verwendung finden. Diese Farbstoffe können auch auf schon gefärbten Zeugen hervorgebracht werden. Ph. Holland [7]) konnte Violett auf mit Fuchsin gefärbten Zeugen durch zweistündiges Erhitzen derselben mit Jodäthyl bei 100 bis 110°, Rothviolett durch Einlegen in mit Schwefelsäure angesäuerten Aldehyd erzeugen. Ballo [8]) erhielt einen violetten Farbstoff beim Erhitzen von Fuchsin mit Bromnaphtalin. Wird Fuchsin mit salzsaurem Anilin behandelt, so entstehen braune Farbstoffe, welche auch in der Fuchsinschmelze auftreten und als Marron etc. in den Handel kommen. Nölting [9]) studirte die Einwirkung von Chlordinitrobenzol, Chlortrinitrobenzol und Chlordinitronaphtalin auf Rosanilin und gewann violette und

---

1) Flückiger, Zeitschr. f. anal. Ch. 1878, 109. — 2) D. R.-P. Nr. 2096 v. 16. Dec. 1877. — 3) D. R.-P. Nr. 8764 v. 1. März 1879. — 4) Jahresb. 1877, 1236. — 5) Ibid. f. 1877, 1103; Zeitschr. f. chem. Grossgew. 2, 263. — 6) Vergl. Ber. (1881) 14, 1848. — 7) Dingl. pol. J. 200, 421; Wagner's Jahresb. f. 1871, 807. — 8) Ber. (1870) 3, 288, 676. — 9) Zeitschr. f. chem. Grossg. 3, 839.

kastanienbraune Farbstoffe (Phenyldinitro-, Phenyltrinitro- und Naphtyldinitrorosanilin), die sehr ächt sind; ihre Acetate sind in Wasser, die übrigen Salze nur in Alkohol löslich.

Durch Erhitzen von Rosanilin mit Anilin, Toluidinen [1]) oder Naphtylaminen [2]) in Gegenwart von einigen organischen Säuren, wie Benzoësäure, Essigsäure, Salicylsäure und ähnlichen werden unter Austritt von Ammoniak Wasserstoffatome in den Amidogruppen der Base durch Phenyl-, Tolyl- oder Naphtylgruppen ersetzt, wobei violette oder blaue Farbstoffe entstehen.

Rosanilinsalze [3]).

Das Rosanilin ist ein dreisäuriges Triamin und bildet wahrscheinlich drei Reihen von Salzen. Von denselben sind jedoch bisher nur die mit 1 und 3 Aequivalent Säure bekannt. Die ersteren sind die beständigeren Verbindungen und ausserdem durch ihre prachtvolle Farbe ausgezeichnet. Sie sind meistens schwer in Wasser löslich und leicht krystallisirbar. Diese Krystalle besitzen im reflektirten Licht das metallische Grün der Kantharidenflügel, im durchfallenden Licht sind sie roth und bei einigermaassen dichten Schichten undurchsichtig. Ihre wässerigen und alkoholischen Lösungen sind sehr intensiv karmoisinroth gefärbt. Die Salze mit 3 Aeq. Säure sind sowohl in festem Zustande als in Lösung farblos oder braungelb. Sie sind weit löslicher in Wasser und Alkohol als die Salze mit 1 Aeq. Säure. Durch viel Wasser oder durch Erhitzen verlieren sie 2 Aeq. Säure.

Parafuchsin: $$C_{19}H_{26}N_3ClO_4 = C\begin{cases}[1]C_6H_4[4]NH_2\\ [1]C_6H_4[4]NH_2\\ [1]C_6H_4[4]NH_2Cl\end{cases} + 4\,H_2O.$$

Der im Jahre 1869 von Rosenstiehl zuerst isolirte Farbstoff entsteht bei der Oxydation eines Gemenges von p-Toluidin und Anilin mit Arsensäure, Quecksilbernitrat oder Quecksilberchlorid oder beim Erhitzen von Nitrobenzol, p-Nitrotoluol, Anilin, p-Toluidin, Salzsäure und Eisen.

Er ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und krystallisirt daraus in kantharidenglänzenden Krystallen, welche bei 120 bis 130° das Krystallwasser [4]) verlieren. In Alkohol ist der Farb-

---

[1]) Ber. (1884) 17, 258. — [2]) Chem. News 47, 133; Ber. (1883) 16, 964; (1884) 17, 258. — [3]) A. W. Hofmann, J. pr. Ch. 87, 227. — [4]) Nach Versuchen des Verfassers verloren 1,4979 g grosser Krystalle bei 120 bis 130° bis zum konstanten Gewicht getrocknet 0,2685 g = 17,92 Proc. — 1,1229 g p-Fuchsinpulver verloren bei derselben Temperatur 0,2098 = 18,68 Proc., der Formel $C_{19}H_{18}N_3Cl + 4\,H_2O$ entsprechen 18,20 Proc. H_2O.

stoff leicht löslich. Salzsäure macht die wässerige Lösung gelb. Auf Zusatz von Natronlauge zu der wässerigen Lösung scheidet sich die p-Rosanilinbase als ein röthlicher krystallinischer Niederschlag ab. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelber Farbe; die Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser farblos. Der Farbstoff färbt Wolle, Seide und Leder direkt roth; Baumwolle muss vorher mit Tannin und Brechweinstein gebeizt werden.

Fuchsin.

Das Handelsprodukt, welches auch die Namen Rubin, Magenta, Anilinroth oder Roseïn führt, früher auch Azaleïn, Solferino, Erythrobenzin, Rubianit, Harmalin oder Fuchsiacin genannt wurde, besteht gewöhnlich grösstentheils aus salzsaurem Rosanilin:

$$C_{20}H_{28}N_3ClO_4 = C\begin{cases} [1]\,C_6H_3 \begin{cases} [3]\,CH_3 \\ [4]\,NH_2 \end{cases} \\ [1]\,C_6H_4 \quad [4]\,NH_2 \\ [1]\,C_6H_4 \quad [4]\,NH_2Cl \end{cases} + 4\,H_2O.$$

Daneben enthält es etwas Parafuchsin: $C_{19}H_{26}N_3ClO_4$. Ausser den Chlorhydraten der beiden Basen kommen noch in den Handel das Gemisch der Acetate: $C_{21}H_{21}N_3O_2$ und $C_{22}H_{23}N_3O_2$, seltener das Gemenge der Nitrate: $C_{19}H_{18}N_4O_3$ und $C_{20}H_{20}N_4O_3$, oder der Sulfate: $C_{38}H_{36}N_6SO_4$ und $C_{40}H_{40}N_6SO_4$.

Man unterscheidet von dem Fuchsin je nach dessen Reinheit und Aussehen verschiedene Sorten. Das reinste Produkt wird als *Fuchsin* etc. *mit Blaustich* bezeichnet, etwas Phosphin enthaltende, aber äusserlich von dem letztgenannten Farbstoff nicht zu unterscheidende Sorten heissen *Fuchsin* etc. *mit Gelbstich*. Unreine Produkte, welche reicher an Phosphin und braunem Farbstoffe sind und amorphe Pulver oder grössere unregelmässige Stücke bilden, heissen *Grenat*, *Geranium*, *Scharlach*, *Cerise*, *Juchtenroth*, *Marron* etc.

Das Chlorhydrat kommt meistens krystallisirt (kantharidenglänzende, rhombische, treppenförmige oder kompakte Krystalle) in den Handel. Je nach der Grösse der Krystalle unterscheidet man Diamantfuchsin, Fuchsin in grossen Krystallen, Fuchsin in kleinen Krystallen etc.

Das Nitrat krystallisirt in grünen, kantharidenglänzenden Prismen. Das Sulfat bildet ein feines, grünglänzendes Krystallpulver. Das Acetat kommt in unregelmässigen, grün glänzenden Stücken in den Handel. Es ist das am leichtesten lösliche und am schönsten krystallisirende Rosanilinsalz [1]).

[1]) Das lufttrockene Salz enthält 5 Mol. H_2O, von welchen bei dem Trocknen im luftleeren Raum 4 Mol. H_2O fortgehen (A. W. Hofmann).

Das nach dem Arsensäureverfahren erhaltene Fuchsin soll reicher an p-Fuchsin sein, als das nach dem Nitrobenzolverfahren hergestellte.

Das Fuchsin ist schwer in Wasser, leichter in Alkohol mit rother Farbe löslich; diese Lösung wird auf Zusatz von Salzsäure gelb gefärbt. Auf Zusatz von Natronlauge wird sie unter Abscheidung der Base fast farblos. In koncentrirter Salzsäure löst das Fuchsin sich mit gelbbrauner Farbe. Die Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser beinahe farblos. Reines Fuchsin wird durch schweflige Säure fast vollständig entfärbt. Aus unreineren Produkten entstehen gelbe oder braune Lösungen. Die Prüfung des Farbstoffs geschieht durch Probefärben und eventuell durch eine Wasserbestimmung, Für gewisse Zwecke ist ausserdem noch eine genauere Untersuchung besonders auf Arsen nothwendig. Zu letzterem Zweck wird eine Probe mit Soda verascht, der Rückstand aufgelöst und im Marsh'schen Apparat untersucht. Soll das Arsen quantitativ bestimmt werden, so glüht man eine abgewogene Probe mit Soda und Salpeter, zieht den Rückstand mit Wasser aus und fällt das Arsen mit Magnesiasolution als arsensaure Ammonmagnesia. Aeltere Fuchsinsorten enthielten öfters reichliche Mengen — mehrere Procent — Arsenverbindungen. Beimengungen von Zucker oder Dextrin bleiben beim Auflösen des Fuchsins in Alkohol zurück. Zucker wird auch durch das Mikroskop erkannt. Mineralische Beimengungen werden durch Veraschen gefunden und eventuell bestimmt [1].

Anwendung. Das Fuchsin dient zum Färben von Wolle, Seide, Baumwolle, Jute, Holz, Papier, Leder, Federn, Liqueuren, Weinen, zur Herstellung von Dinten, Dintenstiften etc.

Seide, Wolle und Jute werden direkt gefärbt, Baumwolle muss vorher mit Tannin und Brechweinstein gebeizt werden.

Zum Färben wird das Fuchsin gewöhnlich in kochendem Wasser (200 bis 300 Theilen) aufgelöst, seltener in Alkohol. Der Farbstoff löst sich in beiden Lösungsmitteln leicht auf. Vor dem Gebrauch werden die Lösungen durch Filzbeutel filtrirt.

Seide wird in reinem, schwachem Seifenbade oder in mit Essigsäure gebrochenem Bastseifenbade bei ca. 60° C. gefärbt. Nach dem Färben wird in lauwarmem Wasser gut ausgewaschen und mit Essigsäure, Weinsäure oder Schwefelsäure avivirt. Durch letztere wird ein bläulicher Stich erzielt. Zum Druck auf Seide wird Fuchsin mit etwas Gummiwasser verdickt und nachher gedämpft.

---

[1] Ueber Analysen von Fuchsin vergl. Ladureau, Zeitschr. f. chem. Grossgew. 2, 262.

Wolle wird ohne Zusatz in neutralem Bade gefärbt; man erhitzt langsam zum Kochen und lässt dann im Bade erkalten. Ist das angewendete Wasser kalkhaltig, so säuert man dasselbe mit Essigsäure an. Setzt man dem Färbebade 3 Proc. vom Gewicht der Wolle Bittersalz zu, so wird die Nüance lebhafter. Für Wolldruck wird Fuchsin wenig benutzt, da man sich hierzu des Fuchsins S bedient.

Baumwolle wird zuerst mit einer Tanninlösung oder Sumachabkochung gebeizt und dann in ein Bad mit Brechweinsteinlösung gebracht, nach halbstündigem Umziehen abgerungen und lauwarm auf frischem Färbebade ausgefärbt.

Jute färbt sich direkt, ohne dass sie vorher gebeizt wurde, in einer Fuchsinlösung; für dunklere Nüancen verfährt man wie bei der Baumwolle.

Leder, mit Tannin oder Alaun gegerbt, wird entweder mit Fuchsinlösung gebürstet oder durch Einlegen in die kalte Färbeflotte gefärbt.

Papier wird entweder durch eine Fuchsinlösung gezogen oder in der Masse unter Zusatz von Tannin oder Alaun gefärbt.

Holz wird öfters zuerst in eine zweiprocentige wässerige Lösung von Marseiller Seife gelegt und dann mit Fuchsinlösung bestrichen.

Rothe Dinte wird durch Auflösung von 1 Thl. Fuchsin in 150 bis 200 Thln. Wasser bereitet.

Zur Erzielung von Modefarben kann Fuchsin bei den angegebenen Färbemethoden mit Chrysoïdin, Bismarckbraun, Methylviolett, Malachitgrün etc. gemischt werden.

Wird ein auf Baumwolle gedrucktes Fuchsinroth durch ein warmes Bad von Kaliumdichromat und Schwefelsäure genommen, so erhält man ein Braun (Puce).

Erkennung des Fuchsins auf der Faser. Von der Faser wird der Farbstoff durch Kochen mit Seifenlösung abgezogen; durch eine Lösung aus gleichen Theilen Wasser, Zinnsalz und Salzsäure wird er entfärbt; ein wässeriger Auszug wird durch Salzsäure und durch Ammoniak entfärbt. In einer durch Ammoniak entfärbten Lösung wird Wolle roth gefärbt. Uebergiesst man mit Fuchsin gefärbtes Zeug oder Papier mit starker Salzsäure, so wird es gelb gefärbt; beim Abwaschen mit Wasser färbt es sich wieder roth.

Andere Salze des Rosanilins. Wird das gewöhnliche Fuchsin (einfach salzsaure Rosanilin) in mässig starker Salzsäure aufgelöst und die gelinde erwärmte Lösung mit sehr starker Salzsäure versetzt, so scheidet sich beim Erkalten das Trichlorhydrat des Rosanilins als ein Netzwerk braungelber Nadeln ab, welche nach dem Waschen mit koncentrirter Salzsäure über Schwefelsäure und Kalk im luftleeren Raum getrocknet werden können. Beim Erhitzen auf 100° wird das Salz blau

unter Verlust von Salzsäure, bei weiterem Erhitzen entsteht das Monochlorhydrat. Das bromwasserstoffsaure Rosanilin ist dem chlorwasserstoffsauren Salz sehr ähnlich; das jodwasserstoffsaure Salz bildet schwer lösliche, grüne Nadeln. — Das Oxalat krystallisirt mit 1 Mol. H_2O. — Das Pikrat bildet röthlichbraune in Wasser schwer lösliche Nadeln. Das Chromat ist ein ziegelrother Niederschlag, welcher sich beim Sieden mit Wasser in ein grünes, krystallinisches, fast unlösliches Pulver umwandelt.

Derivate und Homologe des Fuchsins.

Durch Ersatz der Wasserstoffatome in den Amidogruppen des Parafuchsins und Fuchsins durch Alkylreste oder Phenylgruppen entstehen sehr wichtige violette, grüne und blaue Farbstoffe, welche in dem folgenden Kapitel näher beschrieben sind. Weniger bekannt sind diejenigen Derivate der beiden Fuchsine, welche durch Ersatz der Wasserstoffatome der Benzolreste durch Halogenatome oder Methylgruppen gebildet werden.

Derartige Verbindungen werden bis jetzt im Grossen nicht dargestellt. K. Heumann und Th. Heidlberg[1]) erhielten durch Erhitzen von 20,9 g p-Toluidin, 50 g o-Chloranilin und 106 g 75proc. Arsensäurelösung auf ca. 190° ein Dichlor-p-rosanilin, welches Seide bläulicher als p-Rosanilin färbte.

Aus m-Chloranilin oder p-Chloranilin und p-Toluidin konnte kein Fuchsinderivat erhalten werden.

Nach O. Fischer[2]) geht das durch Kondensation von p-Nitrobenzaldehyd und o-Toluidin entstehende Di-o-leukanilin durch Oxydation in ein Fuchsin über, welches einen blaueren Ton als Fuchsin hat. Noch blauer ist nach O. Fischer[3]) das aus p-Nitrobenzaldehyd und o-Anisidin hergestellte Rosanisidin.

Nach A. Rosenstiehl und F. M. Gerber[4]) wird durch Oxydation einer Mischung von 1 Mol. α-Metaxylidin und 2 Mol. Anilin mittelst Arsensäure dasjenige Rosanilin (20 Atome C) gebildet, welches aus 1 Mol. Anilin und 2 Mol. Toluidin entsteht. Der aus 2 Mol. o-Toluidin und 1 Mol. p-Toluidin zu gewinnende Farbstoff enthält 21 Atome C. Er liefert eine gut krystallisirende Leukobase (Diortholeukanilin, s. o.), welche bei 137° schmilzt und durch salpetrige Säure einen bei 36 bis 40° schmelzenden und bei 360 bis 363° siedenden Kohlenwasserstoff liefert. Das aus 2 Mol. o-Toluidin und 1 Mol. α-Metaxylidin entstehende Rosanilin giebt einen bei 73° schmelzenden und bei 377° siedenden Kohlenwasserstoff, $C_{22}H_{22}$. Die aus 1 Mol. α- und 2 Mol. γ-Meta-xylidin entstehende Farbbase enthält wahrscheinlich 24 C. Die kohlenstoffreicheren Rosaniline geben ein leichter lösliches, schwerer krystallisirbares, mehr violett färbendes Chlorhydrat und liefern schwieriger Substitutionsprodukte.

Mit Bezug auf die Fähigkeit, Rosanilin zu bilden, theilen A. Rosenstiehl und Gerber[5]) die von ihnen untersuchten Basen in drei Klassen ein und zwar: 1. p-Toluidin, α-Metaxylidin und Mesidin liefern mit Arsensäure für sich allein oder unter sich gemengt keinen rothen Farbstoff, wohl aber, wenn sie mit Basen der zweiten Klasse vermischt werden. Dazu gehören 2. Anilin, o-Toluidin und γ-Metaxylidin. Auch diese Basen geben mit

---

[1]) Ber. (1886) 19, 1990. — [2]) Ber. (1882) 15, 679. — [3]) Ber. (1882) 15, 682. — [4]) Ber. (1882) 15, 1453. — [5]) Ber. (1882) 15, 2367.

Arsensäure allein oder unter sich gemischt kein Fuchsin. 3. m-Toluidin und das symmetrische Xylidin liefern weder für sich noch mit einer Base der beiden anderen Klassen gemischt Fuchsin.

Rosanilinsulfosäuren.

Durch Behandeln von Fuchsin mit rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäuremonochlorhydrin entsteht ein Gemenge von Rosanilinsulfosäuren, darunter wesentlich eine Trisulfosäure. Die Natronsalze oder Ammoniaksalze derselben kommen als Fuchsin S, Rubin S, Säurefuchsin, Säurerubin oder Acid Magenta in den Handel.

$$\textbf{Fuchsin S:}\ C_{20}H_{18}N_3O_{10}S_3Na_3 = (HO)C\begin{cases}[1]\,C_6H_2\begin{cases}[3]\,CH_3\\ [4]\,NH_2\\ SO_3Na\end{cases}\\ [1]\,C_6H_3\begin{cases}[4]\,NH_2,\\ SO_3Na\end{cases}\\ [1]\,C_6H_3\begin{cases}[4]\,NH_2\\ SO_3Na\end{cases}\end{cases}$$

wurde zuerst 1877 von der Badischen Anilin- und Sodafabrik mittelst rauchender Schwefelsäure erhalten. Das Verfahren ist in dem deutschen Patent Nr. 2096 vom 16. December 1877 beschrieben. E. Jacobsen wandte in seinem deutschen Patent Nr. 8764 vom 1. März 1879 zur Sulfuration Schwefelsäuremonochlorhydrin an. Nach beiden Methoden wird der Farbstoff fabrikatorisch gewonnen.

Andere theilweise patentirte Verfahren besitzen keinen technischen Werth und werden nicht ausgeführt.

Nach dem Patent Nr. 11412 der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning wird aus Leukanilin, welches in der Fuchsinschmelze vorkommt, eine Leukanilinsulfosäure hergestellt und letztere mit Chloranil oxydirt. Das in dem erloschenen Patent Nr. 19715 von Kalle u. Co. beschriebene Verfahren zur Darstellung von Rosanilinsulfosäure besteht darin, dass man saures schwefelsaures Rosanilin gemengt mit Sand längere Zeit bei 180 bis 200° erhitzt. Dieselben bedienen sich nach Patent Nr. 19721 (erloschen) zur Sulfuration von Fuchsin eines Gemenges von 1 Thl. Metaphosphorsäure und 2 Thln. englischer Schwefelsäure. K. Oehler verwendet in dem erloschenen Patent Nr. 19847 zur Ueberführung von Rosanilin und dessen Begleitern bei der Darstellung desselben in Sulfosäuren das aus Aethylen und Schwefelsäureanhydrid erhaltene Aethionsäureanhydrid oder das aus Chloräthyl und Schwefelsäureanhydrid entstehende Chlorhydrin der Aethionsäure[1]: $C_2H_4\begin{cases}SO_3Cl\\ SO_3H\end{cases}$.

---

[1]) Vergl. Th. v. Purgold, Ber. (1873) 6, 502.

Nach der Patentanmeldung H. **4809** (vom 24. December 1884) von R. Henriques (Monit. 1885, 365) wird Leukanilin sulfurirt und die erhaltene Leukanilinpolysulfosäure durch Oxydation mit Chromsäure in Rosanilinsulfosäure umgewandelt. Das Patent[1]) wurde versagt.

Darstellung: a) *Mit rauchender Schwefelsäure.* Das Patent Nr. **2096** der Badischen Anilin- und Sodafabrik lautet folgendermaassen:

> Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren des Rosanilins, der Methylviolette und verwandten Farbstoffe und Ueberführung dieser Farbstoffe in Substitutionsderivate.

Unser Verfahren zerfällt in zwei Theile:

Der erste Theil bezweckt die Umwandlung gewisser basischer Anilinfarbstoffe in neue Verbindungen, welche ähnlich den Farbstoffen der Hölzer, den Phenolfarbstoffen und den Sulfosäuren des Indigo eine Anwendung von Säuren und sauren Mordants beim Färben und Drucken gestatten.

Der zweite Theil bezweckt die Ueberführung dieser in ihren Eigenschaften veränderten Farbstoffe in Substitutionsderivate von ähnlichen färbenden Eigenschaften.

Die basischen Anilinfarbstoffe, deren Umwandlung den Gegenstand dieser Beschreibung bildet, entstammen den Fabrikationen des Fuchsins und des Methylvioletts. Dieselben treten entweder als Farbstoffgemenge in den Rohproducten und „Schmelzen" auf oder werden aus den letzteren im Zustande grösserer oder geringerer Reinheit durch die in den genannten Fabrikationen üblichen Trennungsmethoden abgeschieden.

Ferner gehören zu diesen basischen Anilinfarbstoffen die violetten Substitutionsproducte, welche durch den Eintritt von Alkoholradicalen aus dem Rosanilin und durch die Einwirkung des Benzylchlorids aus dem Methylviolett entstehen. Ausgeschlossen sind dagegen die Phenylsubstitutionsprodukte des Rosanilins und das Chrysanilin.

I. Theil. Darstellung der Sulfosäuren.

Der Zweck der Umwandlung dieser basischen Anilinfarbstoffe ist kurz folgender:

Bekanntlich erfordern die meisten basischen Anilinfarbstoffe die Anwendung neutraler Färbebäder; die Gegenwart freier Säuren oder saurer Metallverbindungen bewirkt die Bildung saurer Salze, welchen die Faser den Farbstoff nicht vollständig zu entziehen vermag. Von bereits erzielten Färbungen wird durch Behandlung mit Säuren der Farbstoff grösstentheils wieder entfernt. Aus diesem Grunde ist die Anwendung dieser Farbstoffe eine beschränkte geblieben, trotz ihres überlegenen Farbwerthes sind sie nicht zu Ersatzmitteln der natürlichen Holzfarbstoffe und der Orseille geworden, weil sie nicht wie diese die Erzeugung von Mischfarben mit Farbstoffen sauren Charakters und in Gegenwart der in der Färberei üblichen Säuren und sauren Mordants gestatten.

Durch Umwandlung dieser Farbstoffbasen in Derivate von ausgeprägtem Säurecharakter war eine vortheilhafte Veränderung der färbenden Eigen-

---

[1]) Patentblatt 1885, Nr. 35.

schaften zu erwarten, und in der That haben wir dieselbe durch die Darstellung der Sulfosäuren dieser Farbstoffklasse in vollkommener Weise erzielt.

Die auf diesem Wege sich bildenden neuen Farbstoffe färben in Gegenwart starker Säuren und werden durch dieselben nicht verändert; mit den Farbhölzern, den Phenolfarbstoffen, der Orseille, dem Indigokarmin, den Nitrosäuren u. s. w. sind sie gleichmässig anwendbar. Eine derartige Umwandlung basischer Anilinfarbstoffe zu Sulfosäuren hat bisher nur bei den Phenylsubstitutionsprodukten des Rosanilins und einigen anderen im Wasser unlösbaren Farbstoffen stattgefunden; der Zweck der Sulfosäurebildung war indessen in diesen Fällen wesentlich die Ueberführung in lösliche Produkte nach der Analogie der Indigokarminbereitung. Aus den bereits für sich in Wasser löslichen Farbstoffen der Fuchsin- und Methylviolettfabrikation hat man die Darstellung von Sulfosäuren bisher technisch nicht ausgeführt und die vortheilhafte Veränderung ihrer färbenden Eigenschaften nicht zu verwerthen versucht.

In Nachstehendem werden wir einige Darstellungsmethoden dieser Sulfosäuren beschreiben, welche sich als praktisch befriedigend erwiesen haben; wir betrachten dieselben jedoch nur als Beispiele für die Ausführung unserer Erfindung und beschränken uns weder auf die speciell namhaft gemachten Farbstoffe, noch auf die angegebenen Mengenverhältnisse und Temperaturen.

Im Allgemeinen bemerken wir, dass die Zeitdauer der Einwirkung, die einzuhaltenden Temperaturgrenzen und die Mengenverhältnisse von der Koncentration der zur Verwendung gelangenden Schwefelsäure abhängen.

Während die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf die Farbstoffe der Fuchsin- und Methylviolettfabrikation in kurzer Zeit und ohne äussere Erwärmung sich vollzieht, erfordert die Verwendung der rauchenden Schwefelsäure längere Zeit und Unterstützung durch Temperatursteigerung; koncentrirte, nicht rauchende Schwefelsäure eignet sich bereits nicht mehr zum Zwecke der Sulfosäurebildung, da dieselbe in diesem Falle erst bei hoher Temperatur und unter gleichzeitiger Zerstörung der Farbstoffe einwirkt. Die Farbstoffe sind in möglichst wasserfreiem Zustande anzuwenden.

1. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren aus Rosanilin:

10 kg Rosanilin, bei 110° getrocknet, werden in 40 kg rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt unter gutem Umrühren nach und nach eingetragen, wobei die Temperatur des Gemisches nicht unter 120° sinken und nicht über 170° steigen darf. Als Zeichen beendigter Umwandlung löst sich die dickflüssige Masse leicht in Wasser und giebt beim Uebersättigen mit Alkali keinen Niederschlag, sondern eine klare gelbliche Lösung. Ist dieser Punkt erreicht, so wird das Reaktionsprodukt in Wasser eingetragen und die erhaltene Lösung mit Kalkmilch übersättigt. Das entstandene leicht lösliche Kalksalz der Sulfosäuren wird durch Filtration von Gyps getrennt, durch Ausfällen mit Sodalösung in das entsprechende Natronsalz übergeführt und letzteres durch Eindampfen in trockener Form erhalten. Da dasselbe hygroskopisch und zerfliesslich ist, so ziehen wir es vor, den Farbstoff in der Handelsform eines sauren Natronsalzes von metallisch grünem Ansehen darzustellen. Zu diesem Zweck versetzen wir die Lösung des Natronsalzes mit so viel Salzsäure, bis dieselbe stark roth gefärbt ist, und verdampfen dann zur Trockne.

In derselben Weise verfahren wir, wenn wir statt des Rosanilins die Salze desselben in mehr oder minder reinem Zustande der Einwirkung der Schwefelsäure unterwerfen, oder wenn wir uns der Gemenge aus rothen und

violetten Farbstoffen bedienen, welche sich in den „Schmelzen“ oder Halbprodukten der Fuchsinfabrikation vorfinden. Im letzteren Falle ist das Einwirkungsprodukt der Schwefelsäure ein entsprechendes Farbstoffgemenge, das namentlich als Ersatz der Orseille verwendbar ist.

2. Darstellung von Sulfosäuren aus Methylviolett:

10 kg Methylviolett werden in 40 kg rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt eingetragen und die Temperatur der Mischung auf 100 bis 120° C. erhalten. Man setzt dann nach und nach so viel von derselben Säure hinzu, bis die Bildung der Sulfosäure vollendet ist. Die weitere Aufarbeitung geschieht wie unter 1. angegeben.

In diesem Falle ist bei dem Eindampfen jeder Ueberschuss von Alkali zu vermeiden, da derselbe Zersetzung bewirkt. Die Umwandlung der durch Benzylchlorid gebläuten Methylviolette geschieht in derselben Weise.

II. Theil. Darstellung der substituirten Sulfosäuren.

Dieser Theil unseres Verfahrens bezweckt die Ueberführung der wie vorstehend gewonnenen Sulfosäure in Substitutionsderivate von ähnlichen Eigenschaften und von blauerem Farbenton. Wir erhalten dieselben durch den Eintritt von Alkoholradikalen in die Sulfosäuren dieser Farbstoffklasse. Zu diesem Zweck lassen wir die Halogenverbindungen der fetten und aromatischen Alkoholradikale auf die Sulfosäuren oder deren Salze in der zur Darstellung derartiger Substitutionsprodukte üblichen Weise einwirken. Bei Anwendung von Chlor-, Brom- und Jodmethyl, von Chlor-, Brom- und Jodäthyl, von Benzyl- und Xylylchlorid haben wir technisch brauchbare Resultate erhalten.

Als ein Beispiel führen wir die folgende Darstellungsmethode einer äthylirten Sulfosäure an, welche wir durch die Einwirkung von Jodäthyl auf Rosanilinsulfosäure darstellen:

10 kg	Natronsalz der Rosanilinsulfosäure,
50 l	Wasser,
50 l	Alkohol (90° Tralles),
750 g	Natronlauge von 1,38 spec. Gew.

werden unter Zusatz von 1,3 kg Jodäthyl in einem kupfernen mit Dampfmantel und Kondensationsvorrichtung zum Rücklauf der gebildeten Dämpfe versehenen Destillationsgefäss zum Sieden erhitzt, bis die zuvor gelbbraune Flüssigkeit eine violettrothe Färbung angenommen hat. Hierauf werden wiederum

750 g	Natronlauge von 1,38 spec. Gew. und
1,3 kg	Jodäthyl

zugegeben und dieser Zusatz nach dem jedesmaligen Eintreten der violettrothen Färbung so oft wiederholt, bis im Ganzen

4,5 kg	Natronlauge von 1,38 spec. Gew. und
7,8 kg	Jodäthyl

verbraucht sind.

Die fernere Aufarbeitung geschieht in folgender Weise:

Der Inhalt des Destillationsgefässes wird mit Salzsäure neutralisirt und darauf der Alkohol abdestillirt. Nach dem Erkalten wird der Destillations-

rückstand mit einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure bis zum bleibenden Vorwalten derselben versetzt und während zwölf Stunden sich selbst überlassen. Aus der nahezu entfärbten Flüssigkeit lässt sich das Jod in Form von Kupferjodür wiedergewinnen; die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit wird bis zur Entfernung der schwefligen Säure erhitzt, durch Soda vom Ueberschusse des angewendeten Kupfersalzes befreit und nach dem schwachen Ansäuern mit Salzsäure zur Trockne eingedampft.

In ganz ähnlicher Weise verfährt man bei Anwendung der anderen vorstehend erwähnten Halogenverbindungen der Alkoholradikale.

Patentansprüche: 1. Die Umwandlung der in der beiliegenden Beschreibung genannten basischen Farbstoffe der Fuchsin- und Methylviolettfabrikation in Sulfosäuren oder deren Salze.

2. Die Ueberführung obiger Sulfosäuren in Substitutionsderivate durch die Behandlung mit den Halogenverbindungen fetter und aromatischer Alkoholradikale.

b) *Mit Schwefelsäuremonochlorhydrin.* Das Patent Nr. 8764 von Emil Jacobsen lautet:

Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren des Rosanilins, der aus letzterem sich ableitenden Farbstoffe, sowie des Alizarins und Purpurins durch Einwirkung des Schwefelsäuremonochlorhydrins: SO_3ClH, auf genannte Verbindungen.

Die Darstellung der Sulfosäuren des Rosanilins und der derivirenden violetten und blauen Verbindungen ist, wie bekannt, mit Schwierigkeiten verknüpft, weil die Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure entweder zu heftig oder auch zu wenig energisch verläuft.

Diese Schwierigkeiten lassen sich beseitigen, wenn man der Schwefelsäure das Schwefelsäuremonochlorhydrin (Sulfuryloxychlorid), SO_3ClH, substituirt. Die Einwirkung dieses Körpers auf die gedachten Farbstoffe ist energisch und doch leicht zu reguliren.

Zur Darstellung der in Rede stehenden Sulfosäuren verfahre ich folgendermaassen:

Aequivalente Mengen der getrockneten Basen Rosanilin, Methyl-, Aethyl-, Phenyl- und Methylbenzylrosanilin oder des Alizarins oder Purpurins werden in äquivalente Mengen des Schwefelsäuremonochlorhydrins, welches sich in einem geschlossenen, mit Rührer und Abzug für das Salzsäuregas versehenen und mit kaltem Wasser abgekühlten Apparate befindet, eingetragen.

Die Bildung der Sulfosäuren erfolgt hierbei zum grössten Theile schon von selbst. Nach dem vollendeten Eintragen der Gesammtmenge der Base oder des Alizarins oder Purpurins wird die Reaktion durch Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet.

Die entstandene rohe Sulfosäure wird sodann vorsichtig in einen grossen Ueberschuss von kaltem Wasser eingetragen, das Gemenge zum Kochen erhitzt und mit Kalk neutralisirt.

Der ausgeschiedene Gyps wird in der Filterpresse abgeschieden. Die filtrirte Lösung, welche das Kalksalz der Sulfosäure, sowie Chlorcalcium enthält, wird auf bekannte Weise gereinigt oder zu anderen Salzen der Sulfosäure verarbeitet.

An Stelle der freien Basen lassen sich auch Salze, z. B. das Chlorid, zur Darstellung der Sulfosäuren verwenden.

Als Beeinträchtigung dieses Patents würde die Verwendung der dem Schwefelsäuremonochlorhydrin entsprechenden Bromverbindung anzusehen sein.

Patentanspruch: Die Anwendung des Schwefelsäuremonochlorhydrins zur Darstellung der Sulfosäuren des Rosanilins, Methyl- und Aethylrosanilins, der phenylirten Rosaniline, sowie des Alizarins und Purpurins, wie oben beschrieben.

Der Farbstoff bildet metallisch grünglänzende Körner oder ein Pulver. In Wasser ist er leicht mit blaurother Farbe löslich. In Alkohol ist das neutrale Salz fast unlöslich. Verdünnte Salzsäure ruft in der wässerigen Lösung keine Veränderung hervor. Alkalien entfärben die wässerigen Lösungen; die entfärbte Lösung röthet sich wieder durch Kohlensäure. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelber Farbe; beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung wieder roth.

Gegen thierische Fasern verhält sich das Fuchsin S wie ein Säurefarbstoff, indem er Wolle und Seide aus saurem Bade färbt (aus einer ammoniakalischen Lösung wird der Farbstoff zum Unterschiede von Fuchsin durch Wolle nicht ausgezogen). Es kann daher mit anderen Säurefarbstoffen z. B. Indigokarmin oder sauren Azofarbstoffen in beliebigen Verhältnissen gemischt angewendet werden. Mit Fuchsin verglichen ist das Fuchsin S nur halb so stark.

Auf der Faser unterscheidet man Fuchsin und Fuchsin S, welche ziemlich dieselbe Nüance haben, durch Erwärmen der gefärbten Faser mit einer Mischung von gleichen Theilen Salzsäure und Wasser. Fuchsin wird dabei entfärbt, Säurefuchsin zeigt keine Farbenänderung, nur wird ein Theil der Farbe abgezogen und dadurch die Flüssigkeit karmoisinroth gefärbt.

Dreiunddreissigstes Kapitel.

Alkylderivate der Fuchsine. — Methylviolett B. — Krystallviolett. — Aethylviolett. — Hofmannsviolett. — Benzylviolett. — Viktoriablau B. — Nachtblau. — Viktoriablau 4 B. — Rothviolett 4 R S. — Rothviolett 5 R S. — Säureviolett 6 B. — Echtgrün. — Methylgrün. — Jodgrün. — Methylgrün [By]. — Aldehydgrün.

c) Alkyl- und Phenylderivate der Fuchsine sowie deren Sulfosäuren. Entsprechende Naphtylverbindungen.

Werden Wasserstoffatome in den Amidogruppen der Rosaniline durch organische Radikale vertreten, so entstehen sekundäre und tertiäre Basen, deren Salze eine ausgedehnte Anwendung als Farbstoffe finden. Je nach der Menge und der Art dieser eingetretenen Radikale variirt die Nüance der Farbstoffe und zwar von Rothviolett bis zum grünlichsten Blau. Die Methylderivate zeigen die röthesten Nüancen, blauer sind die Aethylderivate, noch blauer Benzyl-, Tolyl- und Phenylderivate. Die β-Naphtylverbindungen sind blauer als die entsprechenden α-Naphtylderivate [1]).

Ausserdem hängt von der Art der eingetretenen Radikale die grössere oder geringere Löslichkeit der erhaltenen Verbindung in Wasser ab. Während die Methyl-, Aethyl- und Benzylderivate des Fuchsins meistens in Wasser löslich sind, lösen sich die analogen Phenyl- und Tolylverbindungen nicht in Wasser. Sie können jedoch durch Ueberführung in Sulfosäuren in eine in Wasser lösliche Form gebracht werden. Aus den durch Einführung von Methyl- oder Aethylresten in das Fuchsin erhaltenen tertiären Basen entstehen durch weitere Addition von Jodmethyl, Chlormethyl, Bromäthyl und ähnlichen Verbindungen quaternäre Basen, welche eine grüne Farbe besitzen und welche auch früher in grösserem Maassstabe hergestellt wurden.

---

[1]) Vergl. Nölting und Collin, Ber. 1884, 17, 258.

In engem Zusammenhang mit den obigen Fuchsinderivaten stehen einige Abkömmlinge des Kohlenwasserstoffs Diphenylnaphtylmethan: $CH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\C_{10}H_7\end{cases}$, welche daher im Folgenden im Anschluss an die Triphenylmethanderivate beschrieben werden sollen.

Methyl-, Aethyl- und Benzylderivate des Rosanilins.

Geschichte. Wohl veranlasst durch Perkin's Untersuchungen über das Mauveïn (1856) studirte Williams[1]) (1860) das Verhalten des Amylanilins gegen Oxydationsmittel und entdeckte einen violetten Farbstoff, welcher die Faser echt und lebhaft färbte. Im folgenden Jahre (1861) wurde von Ch. Lauth[2]) auf analoge Weise aus Dimethylanilin ein schönes Violett erhalten, welches jedoch trotz seiner Schönheit wenig Anklang fand, weil es weniger beständig wie Perkin's Violett war. Diese Farbstoffe haben sich bei späteren Untersuchungen als Abkömmlinge des Para-rosanilins, in welchem Wasserstoffatome der Amidogruppen durch Alkoholradikale ersetzt sind, erwiesen.

Vom Rosanilin aus wurden analoge Substanzen ebenfalls im Jahre 1861 von Emil Kopp[3]) erhalten, und zwar machte der letztere darauf aufmerksam, dass der Farbstoff eine um so mehr blauviolette Farbe annimmt, je mehr Wasserstoffatome in dem Rosanilin durch Alkoholradikale vertreten sind. Diese Reaktion wurde kurze Zeit darauf von A. W. Hofmann[4]) genauer verfolgt und führte endlich zu der Entdeckung einiger violetter Farbstoffe, die unter den Namen Hofmann's Violett, Dahlia, Primula, Jodviolett etc. bekannt sind, und deren Darstellung am 22. Mai 1863 in England und am 11. Juli 1863 in Frankreich patentirt wurde.

Nach der englischen Patentbeschreibung wird 1 Thl. Rosanilin oder Rosanilinsalz mit 2 Thln. Jodäthyl (oder Jodmethyl, Jodpropyl, Jodamyl, Jodkapryl oder der betreffenden Bromide) und 2 Thln. starkem Alkohol oder Holzgeist in geschlossenen Gefässen bei 100° drei bis vier Stunden oder so lange erhitzt, bis das Rosanilin in den Farbstoff verwandelt ist.

Folgende Methoden, welche zur Darstellung violetter Farben aus Rosanilin veröffentlicht und patentirt worden sind, besitzen nur geschichtliches Interesse. Wanklyn[5]) liess sich die Behandlung von Rosanilin mit Iso-

---

[1]) Bolley, Chemische Technologie der Spinnfasern etc. S. 326. — [2]) Monit. scientif. 1861, 336. — [3]) Wurtz, Progrès de l'industrie des matières colorantes artificielles, p. 76. Compt. rend. 52, 363; J. pr. Ch. (1861) 82, 461. — [4]) Dingl. (1864) 172, 306; Jahresb. f. 1863, 419. — [5]) Engl. Pat. vom 10. Mai 1864.

propyljodid aus Glycerin für England patentiren. Levinstein[1]) schlug Aethylnitrat, Dawson[2]) Allyljodid vor. Perkin[3]) empfahl das Erhitzen von Rosanilin mit Alkohol und bromirtem Terpentinöl, Lauth und Sieberg[4]) mit Alkohol oder Holzgeist und Jod- oder Bromverbindungen des Acetons.

Ein schönes Violett erhielten Lauth und Grimaux aus Rosanilin und Benzylchlorid.

Die unter dem Namen Hofmann's Violett in den Handel kommenden Farbstoffe bestanden anfangs vorzugsweise aus Aethylderivaten, später aus den billiger zu beschaffenden Methylderivaten der Rosaniline.

Inzwischen (1866) hatte Lauth seine oben erwähnten Versuche über die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf methylirtes Anilin wieder aufgenommen, und gelang es ihm im Verein mit Bardy[5]), ein Verfahren auszubilden, welches zu einer lohnenden Darstellung des Dimethylanilins und schliesslich zu einer erfolgreichen Einführung des Methylvioletts (1867 zuerst von der Fabrik Poirrier und Chappat in den Handel gebracht) in die Technik führte. Vor dem Jodviolett (Hofmann's Violett) hatte das Methylviolett zwei grosse Vortheile voraus; es umging einmal die Darstellung des damals vornehmlich nach dem Arsensäureverfahren bereiteten Rosanilins und dann die Anwendung des theuren Jods. Es gelang daher bald, das Jodviolett durch das Methylviolett fast vollständig zu verdrängen.

Das Verfahren von Lauth bestand in der Oxydation von (durch Sand) fein vertheiltem Dimethylanilin mittelst Kupfersalzen. Als Beispiele werden für eine derartige Operation folgende angeführt: a) Auf einem mit Steinfliesen gepflasterten Platze werden

100	Thle.	reiner trockener Sand,
10	„	Dimethylanilin,
3	„	Kupfernitrat,
2	„	Kochsalz (in Wasser gelöst oder mit
1	Thl.	verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure versetzt)

mit Schaufeln gemengt und tüchtig durchgearbeitet. Das Gemisch erwärmt sich und färbt sich schwärzlich. Es wird zu Broden geformt und 24 Stunden lang in Trockenstuben auf ca. 40° erhitzt, bis die Masse hart geworden ist und eine glänzende, kantharidengrüne Farbe angenommen hat. Das Produkt wird sodann fein gemahlen und in Holzbütten geschüttet, in welchen sich eine kalte titrirte Lösung von Schwefelleber (Na_2S_3) befindet. Es bildet sich Schwefelkupfer, und die Farbbase wird aus der Kupferverbindung in Freiheit gesetzt. Man filtrirt oder dekantirt von der Flüssigkeit ab, wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser aus und bringt den letzteren in Bottiche,

---

[1]) Engl. Pat. vom 20. April 1864. — [2]) Engl. Pat. vom 11. Nov. 1863. — [3]) Dingl. 177, 407. — [4]) Wagner's Jahresb. f. 1865, 604. — [5]) Wurtz, Progrès de l'industrie des matières colorantes p. 82; Dictionnaire de chimie Suppl. p. 157.

wo man ihn mit 1000 Thln. Wasser übergiesst und durch eingeleiteten Dampf auskocht. Nach dem Entfernen des Wassers wird der Rückstand mit derselben Masse Wasser unter Zusatz von 5 bis 6 Thln. Salzsäure ausgekocht. Beim Filtriren bleibt Schwefelkupfer und Sand zurück, während der Farbstoff in Lösung geht. Aus dem Filtrat wird das Methylviolett mit 25 Thln. Kochsalz niedergeschlagen, abfiltrirt und getrocknet. Die Mutterlauge enthält noch kleine Mengen Farbstoff, welche mit Kalk gefällt werden können. b) An Stelle des Sandes der obigen Vorschrift kann auch eine entsprechende Menge Kochsalz genommen werden. Dasselbe wird später mit kaltem Wasser entfernt. c) Man löst in sehr wenig Wasser

40 kg Kupfervitriol und setzt
200 „ fein gepulvertes Salz, dann
100 „ feinen Sand hinzu. Das Gemisch wird hierauf mit
100 „ Dimethylanilin und
40 „ Essigsäure von 50 Proc. versetzt.

Aus der Mischung werden Brode geformt und letztere zehn Stunden auf 60° erhitzt. Hierauf wird das Reaktionsprodukt in grosse, mit Rührwerk versehene und mit 4000 Liter kaltem Wasser angefüllte Kessel gebracht. Das Kochsalz geht in Lösung und das rohe Violett scheidet sich ab. Es wird mit Wasser gewaschen, fein gerieben, in 3000 Liter Wasser eingerührt, mit Schwefelwasserstoff behandelt und schliesslich zum Kochen erhitzt. Man filtrirt von dem Schwefelkupfer ab und versetzt das Filtrat mit Kochsalz. Das abgeschiedene Violett wird getrocknet. 100 Thle. Dimethylanilin geben 70 bis 75 Proc. Violett (Bindschedler und Busch).

d) Durand und Girard empfahlen zur Oxydation ein Gemenge von 1 Thl. chlorsaurem Kali, 2 Thln. Kupfernitrat und 100 Thln. Sand auf 10 Thle. Dimethylanilin. Das Gemisch wird bei einer Temperatur erhitzt, welche 60° nicht übersteigen darf.

e) 2 Thle. Dimethylanilin,
1 Thl. Kupferchlorid und
12 Thle. Kochsalz

werden gemengt, zu Broden geformt und einen Tag in einer Trockenkammer auf 60° erhitzt. Die erhaltene Schmelze wird in Wasser gelöst, abfiltrirt, der Rückstand mit Aetznatron gekocht, dann gemahlen und schliesslich der Farbstoff mit Salzsäure in Lösung gebracht.

A. W. Hofmann[1]) betrachtete die aus Rosanilin mit Jodmethyl und Jodäthyl erhaltenen violetten Farbstoffe als Triderivate des Rosanilins: $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3$ und $C_{20}H_{16}(C_2H_5)_3N_3$. Später erhielt er in Gemeinschaft mit Girard[2]) bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Rosanilin drei genauer untersuchte Methylrosaniline, welchen folgende Formeln ertheilt wurden:

$C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 . CH_3J$ = Trimethylrosanilinmonojodmethylat,

$C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 . 2\,CH_3J$ = Trimethylrosanilindijodmethylat (Jodgrün),

und $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 . 3\,CH_3J$ = Trimethylrosanilintrijodmethylat.

---

[1]) Ann. (1864) 132, 295. — [2]) Ber. (1869) 2, 440.

Ausserdem stellte er durch Oxydation von Monomethylanilin mit Chlorkupfer ein sehr rothes Violett dar, das er als Monomethylrosanilin[1]: $C_{20}H_{18}N_3(CH_3) + H_2O$, betrachtete:

$$3\,C_6H_5NH(CH_3) + 3\,O = C_{20}H_{18}N_3(CH_3)H_2O + 2\,H_2O.$$

Die aus Rosanilin und Dimethylanilin entstehenden Violette: Hofmann's Violett und Methylviolett, sah er[2]) für identisch an und zwar betrachtete er die freien Basen als Methylate des Trimethylrosanilins: $C_{24}H_{29}N_3O = C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3.CH_3OH$.

Die Bildung des Violetts aus Dimethylanilin erfolgte demnach nach der Gleichung:

$$3\,C_6H_5N(CH_3)_2 + 3\,O = C_{20}H_{16}N_3(CH_3)_3.CH_3OH + 2\,H_2O.$$

Das zwischen Methylrosanilin — nach der damaligen Auffassung — aus Methylanilin und Trimethylrosanilinmethylat aus Dimethylanilin stehende Trimethylrosanilin: $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3$, wurde von Willm und Girard[3]) durch Oxydation eines Gemenges von Methylanilin und Dimethylanilin dargestellt:

$$C_6H_5.NHCH_3 + 2\,C_6H_5N(CH_3)_2 + 3\,O = C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 + 3\,H_2O.$$

Es entsteht auch aus Rosanilin und Trimethylrosanilinmethylat. Derartige Auffassungen der aus Rosanilin und den methylirten Anilinen dargestellten Violette waren durch die Annahme begründet, dass das Rosanilin ein Triamin sei, in welchem drei Atome Wasserstoff durch Radikale vertretbar seien. Diejenigen Violette und das sogenannte Jodgrün (nach Hofmann das oben erwähnte Trimethylrosanilindijodmethylat), in welchen mehr als drei Methylgruppen enthalten waren, wurden als Ammoniumverbindungen betrachtet.

Graebe und Caro[4]) bemerkten gelegentlich ihrer Untersuchungen über Rosolsäure, dass die Auffassung der Substanzen als Trimethylverbindungen nicht nothwendig wäre und man sie auch als tetramethylirte Rosaniline ansehen könnte.

Diese Anschauungen erlitten eine bedeutende Modifikation durch die neuen Formeln des Rosanilins und Pararosanilins[5]). Hiernach waren mindestens zwei Arten von Violetten (und Grünen) zu unterscheiden. Die einen, welche aus Rosanilin entstehen, sind Abkömmlinge des Tolyldiphenylkarbinols, die aus Methyl- und Dimethylanilin sind Abkömmlinge des Para-rosanilins.

A. W. Hofmann und Girard erhielten beim Behandeln des oben als Trimethylrosanilinmonojodmethylat bezeichneten Violetts: $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3.CH_3J$, mit Alkalien eine sauerstoffhaltige Base,

---

[1]) Ber. (1876) 9, 359. — [2]) Ber. (1873) 6, 352. — [3]) Ber. (1876) 9, 359. — [4]) Ann. (1875) 179, 189. — [5]) E. und O. Fischer, ibid. (1878) 194, 293 u. ff.

welche sie als eine Ammoniumverbindung auffassten und ihr demgemäss die Formel $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3.CH_3.OH$ ertheilten. Graebe und Caro hingegen betrachteten sie als Tetramethylrosanilin und nahmen in demselben Krystallwasser an: $C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3 + H_2O$. Nach den neuen Auffassungen des Rosanilins als Triamidotolyldiphenylkarbinol ist die Base als Pentamethyltriamidotolyldiphenylkarbinol: $C(OH)\left\{C_{18}H_{11}\left\langle\begin{matrix}CH_3\\N_3\left\{\begin{matrix}H\\(CH_3)_5\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.\right.$, zu bezeichnen, dem Jodviolett käme demnach die Formel $C\left\{C_{18}H_{11}\left\langle\begin{matrix}CH_3\\N_3\,(CH_3)_5\,.\,HJ\end{matrix}\right.\right.$ zu.

Hiervon ist das Methylviolett verschieden. Es ist ein Abkömmling des Triphenylmethans und zwar ein Pentamethyltriamidotriphenylkarbinol: $C(OH)\{C_{18}H_{12}N_3\left\{\begin{matrix}H\\(CH_3)_5\end{matrix}\right.$, und erfolgt seine Bildung nach folgender Gleichung:

$$3\,C_6H_5N(CH_3)_2 + 3\,O = C(OH)\left\{\begin{matrix}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.NCH_3H\end{matrix}\right. + 2\,H_2O.$$

Die Reaktion ist nach E. und O. Fischer analog der Aurinbildung. Aus einem Theile des Dimethylanilins werden bei der Oxydation Methylgruppen losgelöst, worauf auch die von Girard[1]) beobachtete Entstehung von Anilin hindeutet, es entsteht Formaldehyd, welcher den Rest des Dimethylanilins und zwei andere Moleküle Dimethylanilin zu einem Triphenylmethanderivat vereinigt.

Für die Salze der Base (die eigentlichen Farbstoffe) nehmen E. und O. Fischer[2]) Formeln an, welche denen des Rosanilins und Para-rosanilins in ihren Salzen analog sind, z. B. für das Chlorhydrat:

$$C\left\{\begin{matrix}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)HCl\end{matrix}\right. .$$

Die weitere Entwickelung der Industrie der alkylirten Fuchsine lässt sich an der Hand der deutschen Patente zeigen, welche seit Inkrafttreten des deutschen Patentgesetzes auf derartige Farbstoffe ertheilt worden sind.

D. R.-P. Nr. 2096 vom 16. December 1877. — Badische Anilin- und Sodafabrik. — Verfahren zur Darstellung

---

[1]) Wurtz, Progrès de l'industrie etc., p. 86. — [2]) Ber. (1879) 12, 2350.

der Sulfosäuren des Rosanilins, der Methylviolette und verwandter Farbstoffe und Ueberführung dieser Farbstoffe in Substitutionsderivate.

Der Inhalt dieser Patentschrift ist bereits S. 421 mitgetheilt worden.

D. R.-P. Nr. 8251 vom 24. Juni 1879. (Erloschen.) — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. — Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung gechlorter Chinone auf sekundäre und tertiäre aromatische Monamine.

Chloranil liefert mit mono- und dimethylirten Basen der Benzolreihe violette Farbstoffe. Tertiäre Basen von dem Typus des Methyldiphenylamins geben blaue Farbstoffe. Zu diesen Basen gehören Aethyldiphenylamin, die entsprechenden Ditolylamine, Phenyltolylamine und ähnliche Basen. Grüne Farbstoffe werden aus Benzyldiphenylamin und dessen Homologen, Benzyltolylphenylamin u. s. w. gebildet.

Aus den Farbstoffen lassen sich mit Schwefelsäure Sulfosäuren erhalten, die ebenfalls als Farbstoffe dienen können.

D. R.-P. Nr. 11811 vom 12. November 1879. (Zusatz zum Patent Nr. 8251.) (Erloschen.) — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning. — Neuerung in der Herstellung von Farbstoffen mit Hülfe von gechlorten Chinonen.

Das Chloranil wirkt bei der Bildung von mono- und dimethylirten und äthylirten Rosanilinen nur als Oxydationsmittel. Um die nach P. R. Nr. 8251 erhaltenen spritlöslichen Farbstoffe in wasserlösliche salzsaure Salze umzuwandeln, wird das Reaktionsprodukt mit Natronlauge gekocht, die dabei abgeschiedene Base in Salzsäure gelöst und der Farbstoff mit Kochsalz oder ähnlichen Fällungsmitteln abgeschieden.

D. R.-P. Nr. 12096 vom 17. März 1880. (Erloschen.) — M. Salzmann und F. Krüger. — Verfahren zur Darstellung rother, violetter und grüner Farbstoffe durch Einwirkung von Chlorpikrin auf aromatische Amine.

Erhitzt man ein Gemenge von Dimethylanilin und Benzaldehyd mit Chlorpikrin zum Sieden (?), so bilden sich violette und grüne Farbstoffe, welche durch fraktionirtes Fällen in essigsaurer Lösung getrennt werden.

D. R.-P. Nr. 14621 vom 28. December 1880. (Erloschen.) — J. F. Espenschied. — Verfahren zur Darstellung violetter, blauer und grüner Farbstoffe, vermittelst Trichlormethylsulfochlorid und Verwendung des Trichlormethylsulfochlorides zur Oxydation von Leukoverbindungen.

Das zur Darstellung von Farbstoffen verwendete Trichlormethylsulfochlorid: $CCl_3.SO_2Cl$, entsteht aus Schwefelkohlenstoff, Braunstein und Salzsäure. Zur Darstellung eines blauen Farbstoffs mischt man 1 Thl. Methyldiphenylamin, 1 bis 2 Thle. Trichlormethylsulfochlorid mit 5 Thln. Kochsalz und erhitzt diese Mischung allmählich auf 110°. Es entsteht eine kupferglänzende Schmelze, welche man nach einander mit Wasser, Alkali und koncentrirter Salzsäure auszieht; die ungelöste Farbbase liefert mit Schwefelsäure den Farbstoff. An Stelle von Methyldiphenylamin kann Aethyl- oder Amyldiphenylamin angewendet werden. Wendet man Benzyldiphenylamin oder Dibenzylphenylamin an, so erhält man in Alkohol lösliche grüne Farbstoffe. Dieselben werden durch Schwefelsäure in lösliche Farbstoffe umgewandelt. Ersetzt man das Methyldiphenylamin durch Diphenylamin oder Dimethylanilin, so erhält man violette Farbstoffe [1]). Nur der aus Dimethylanilin gebildete Farbstoff ist in Wasser löslich.

D. R.-P. Nr. 14945 vom 21. August 1880 ab [2]). (Erloschen.) — Lembach und Schleicher, Biebrich a. Rh. — Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Nitrobenzylchlorid bezw. Nitrobenzylbromid auf sekundäre und tertiäre Amine oder Phenole.

Bei der Einwirkung von Nitrobenzylchlorid in Gegenwart von oxydirenden Metallsalzen auf sekundäre oder tertiäre Amine oder Phenole entstehen blaue, grüne, violette oder rothe Farbstoffe.

Ein Wolle und Seide in saurem Bade blau färbender Körper entsteht z. B. nach folgender Methode. Gleiche Moleküle flüssiges, durch Nitriren von Benzylchlorid erhaltenes Nitrobenzylchlorid und Diphenylamin werden mit annähernd 1 Mol. Eisenchlorid so lange auf 150 bis 160° erhitzt, bis die anfangs grüne und alsbald blau werdende Schmelze beim Erkalten zu einer kupferglänzenden spröden Masse erstarrt. Diese wird zur Entfernung von Eisenchlorür, harzigen Produkten und der nicht verarbeiteten Rohmaterialien nach einander mit heissem Wasser und kaltem Alkohol ausgezogen, getrocknet und durch rauchende Schwefelsäure in die Sulfosäure umgewandelt. Das aus letzterer mit Natronlauge erhaltene Natronsalz bildet den Farbstoff. — Festes p-Nitrobenzylchlorid oder p-Nitrobenzylbromid liefern unter denselben Bedingungen einen blaurothen Farbstoff; einen ähnlichen mit Methyldiphenylamin. Benzyldiphenylamin erzeugt einen grünen, Dimethylanilin und Homologe violette Farbstoffe. Die mit Phenol, Resorcin, Kresol, α- oder β-Naphtol erhaltenen Farbstoffe färben roth.

D. R.-P. Nr. 16707 vom 1. Februar 1881 ab. — O. Fischer (übertragen an die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning). — Herstellung von violetten und blauen Farb-

---

[1]) Nach W. Michler und G. Moro (Ber. [1879] 12, 1168) entsteht bei der Einwirkung von Trichlormethylsulfochlorid auf erwärmtes Dimethylanilin unter Entwickelung von schwefliger Säure eine breiige, grün gefärbte Masse, welche ein bei 152° schmelzendes Tetramethyldiamidobenzophenon und das bei 91° schmelzende Tetramethyldiamidodiphenylmethan enthält. — [2]) Ber. (1881) 14, 2317; vergl. Ber. 16, 1232; 17, 1073.

stoffen aus Paranitrobittermandelöl und sekundären, bezüglich tertiären aromatischen Aminen.

1. Die durch Kondensation von Paranitrobittermandelöl mit sekundären und tertiären aromatischen Aminen erhaltenen Nitroleukobasen des Triphenylmethans werden durch Reduktion der Nitrogruppe in Leukanilinderivate übergeführt, welch letztere bei gelinder Oxydation rothe und blauviolette Farbstoffe liefern. Als technisch verwendbar sind von den sekundären und tertiären aromatischen Aminen die folgenden erkannt: Monomethylanilin, Monoäthylanilin, Monoamylanilin, Benzylanilin, Diphenylamin, Tolylphenylamin, Ditolylamin, Dimethylanilin, Diäthylanilin, Aethylmethylanilin, Diamylanilin, Methyldiphenylamin, Aethyldiphenylamin und Benzyldiphenylamin.

2. Die nach 1. erhaltenen Farbstoffe werden nach bekannten Methoden methylirt, äthylirt, phenylirt oder benzylirt, wodurch blaue und blauviolette Farbstoffe entstehen.

3. Die unter 2. bezeichneten blauen und blauvioletten Farbstoffe werden auch erhalten, indem man die nach 1. durch Reduktion der Nitroleukobasen resultirenden Leukanilinderivate zuerst methylirt, äthylirt, phenylirt oder benzylirt und die dabei entstehenden neuen Leukobasen mit gelinde wirkenden Oxydationsmitteln behandelt.

4. Die nach 1., 2. und 3. erhaltenen Farbstoffe werden durch Behandlung mit Schwefelsäure nach bekannten Methoden in wasserlösliche Sulfosäuren übergeführt.

5. Sulfosäuren der bezeichneten Farbstoffe werden auch erhalten, indem man die nach 1. und 3. gewonnenen Leukobasen zuerst sulfurirt und die entstehenden Sulfoderivate der Leukobasen in Farbstoffsulfosäuren überführt.

D. R.-P. Nr. 26016 vom 21. August 1883 ab. — **Badische Anilin- und Sodafabrik.** — **Verfahren zur Darstellung von violetten Farbstoffen durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd (Phosgen) auf tertiäre aromatische Monamine in Gegenwart von Aluminiumchlorid oder ähnlich wirkenden Kondensationsmitteln.**

Chlorkohlenoxyd wirkt bekanntlich auf Dimethylanilin und Diäthylanilin unter Bildung der entsprechenden Säurechloride und Ketonbasen ein (Michler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876).

Bei der Darstellung dieser Körper lässt sich bereits in geringem Maasse das Auftreten färbender Nebenprodukte beobachten. Die Farbstoffbildung gestaltet sich nach unserer Beobachtung indessen zur Hauptreaktion, wenn die Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf die genannten tertiären Basen durch die Gegenwart eines energisch wirkenden Kondensationsmittels, wie Aluminiumchlorid, unterstützt wird. Aus Dimethyl- und Diäthylanilin lassen sich auf diesem Wege violette Farbstoffe der Triphenylmethanreihe in glattester und einfachster Weise darstellen, und ähnliche Farbstoffe werden durch Ausdehnung dieser Reaktion auf eine grosse Reihe von tertiären aromatischen Monaminen erhalten.

In Nachstehendem beschreiben wir die Darstellung von Methyl- und Aethylvioletten aus Dimethylanilin, Diäthylanilin und Methyläthylanilin unter Anwendung von Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel.

Das zur Darstellung von Farbstoffen verwendete Trichlormethylsulfochlorid: $CCl_3.SO_2Cl$, entsteht aus Schwefelkohlenstoff, Braunstein und Salzsäure. Zur Darstellung eines blauen Farbstoffs mischt man 1 Thl. Methyldiphenylamin, 1 bis 2 Thle. Trichlormethylsulfochlorid mit 5 Thln. Kochsalz und erhitzt diese Mischung allmählich auf 110°. Es entsteht eine kupferglänzende Schmelze, welche man nach einander mit Wasser, Alkali und koncentrirter Salzsäure auszieht; die ungelöste Farbbase liefert mit Schwefelsäure den Farbstoff. An Stelle von Methyldiphenylamin kann Aethyl- oder Amyldiphenylamin angewendet werden. Wendet man Benzyldiphenylamin oder Dibenzylphenylamin an, so erhält man in Alkohol lösliche grüne Farbstoffe. Dieselben werden durch Schwefelsäure in lösliche Farbstoffe umgewandelt. Ersetzt man das Methyldiphenylamin durch Diphenylamin oder Dimethylanilin, so erhält man violette Farbstoffe [1]). Nur der aus Dimethylanilin gebildete Farbstoff ist in Wasser löslich.

D. R.-P. Nr. 14945 vom 21. August 1880 ab [2]). (Erloschen.) — Lembach und Schleicher, Biebrich a. Rh. — Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Nitrobenzylchlorid bezw. Nitrobenzylbromid auf sekundäre und tertiäre Amine oder Phenole.

Bei der Einwirkung von Nitrobenzylchlorid in Gegenwart von oxydirenden Metallsalzen auf sekundäre oder tertiäre Amine oder Phenole entstehen blaue, grüne, violette oder rothe Farbstoffe.

Ein Wolle und Seide in saurem Bade blau färbender Körper entsteht z. B. nach folgender Methode. Gleiche Moleküle flüssiges, durch Nitriren von Benzylchlorid erhaltenes Nitrobenzylchlorid und Diphenylamin werden mit annähernd 1 Mol. Eisenchlorid so lange auf 150 bis 160° erhitzt, bis die anfangs grüne und alsbald blau werdende Schmelze beim Erkalten zu einer kupferglänzenden spröden Masse erstarrt. Diese wird zur Entfernung von Eisenchlorür, harzigen Produkten und der nicht verarbeiteten Rohmaterialien nach einander mit heissem Wasser und kaltem Alkohol ausgezogen, getrocknet und durch rauchende Schwefelsäure in die Sulfosäure umgewandelt. Das aus letzterer mit Natronlauge erhaltene Natronsalz bildet den Farbstoff. — Festes p-Nitrobenzylchlorid oder p-Nitrobenzylbromid liefern unter denselben Bedingungen einen blaurothen Farbstoff; einen ähnlichen mit Methyldiphenylamin. Benzyldiphenylamin erzeugt einen grünen, Dimethylanilin und Homologe violette Farbstoffe. Die mit Phenol, Resorcin, Kresol, α- oder β-Naphtol erhaltenen Farbstoffe färben roth.

D. R.-P. Nr. 16707 vom 1. Februar 1881 ab. — O. Fischer (übertragen an die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning). — Herstellung von violetten und blauen Farb-

---

[1]) Nach W. Michler und G. Moro (Ber. [1879] 12, 1168) entsteht bei der Einwirkung von Trichlormethylsulfochlorid auf erwärmtes Dimethylanilin unter Entwickelung von schwefliger Säure eine breiige, grün gefärbte Masse, welche ein bei 152° schmelzendes Tetramethyldiamidobenzophenon und das bei 91° schmelzende Tetramethyldiamidodiphenylmethan enthält. — [2]) Ber. (1881) 14, 2317; vergl. Ber. 16, 1232; 17, 1073.

stoffen aus Paranitrobittermandelöl und sekundären, bezüglich tertiären aromatischen Aminen.

1. Die durch Kondensation von Paranitrobittermandelöl mit sekundären und tertiären aromatischen Aminen erhaltenen Nitroleukobasen des Triphenylmethans werden durch Reduktion der Nitrogruppe in Leukanilinderivate übergeführt, welch letztere bei gelinder Oxydation rothe und blauviolette Farbstoffe liefern. Als technisch verwendbar sind von den sekundären und tertiären aromatischen Aminen die folgenden erkannt: Monomethylanilin, Monoäthylanilin, Monoamylanilin, Benzylanilin, Diphenylamin, Tolylphenylamin, Ditolylamin, Dimethylanilin, Diäthylanilin, Aethylmethylanilin, Diamylanilin, Methyldiphenylamin, Aethyldiphenylamin und Benzyldiphenylamin.

2. Die nach 1. erhaltenen Farbstoffe werden nach bekannten Methoden methylirt, äthylirt, phenylirt oder benzylirt, wodurch blaue und blauviolette Farbstoffe entstehen.

3. Die unter 2. bezeichneten blauen und blauvioletten Farbstoffe werden auch erhalten, indem man die nach 1. durch Reduktion der Nitroleukobasen resultirenden Leukanilinderivate zuerst methylirt, äthylirt, phenylirt oder benzylirt und die dabei entstehenden neuen Leukobasen mit gelinde wirkenden Oxydationsmitteln behandelt.

4. Die nach 1., 2. und 3. erhaltenen Farbstoffe werden durch Behandlung mit Schwefelsäure nach bekannten Methoden in wasserlösliche Sulfosäuren übergeführt.

5. Sulfosäuren der bezeichneten Farbstoffe werden auch erhalten, indem man die nach 1. und 3. gewonnenen Leukobasen zuerst sulfurirt und die entstehenden Sulfoderivate der Leukobasen in Farbstoffsulfosäuren überführt.

D. R.-P. Nr. 26016 vom 21. August 1883 ab. — **Badische Anilin- und Sodafabrik.** — **Verfahren zur Darstellung von violetten Farbstoffen durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd (Phosgen) auf tertiäre aromatische Monamine in Gegenwart von Aluminiumchlorid oder ähnlich wirkenden Kondensationsmitteln.**

Chlorkohlenoxyd wirkt bekanntlich auf Dimethylanilin und Diäthylanilin unter Bildung der entsprechenden Säurechloride und Ketonbasen ein (Michler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876).

Bei der Darstellung dieser Körper lässt sich bereits in geringem Maasse das Auftreten färbender Nebenprodukte beobachten. Die Farbstoffbildung gestaltet sich nach unserer Beobachtung indessen zur Hauptreaktion, wenn die Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf die genannten tertiären Basen durch die Gegenwart eines energisch wirkenden Kondensationsmittels, wie Aluminiumchlorid, unterstützt wird. Aus Dimethyl- und Diäthylanilin lassen sich auf diesem Wege violette Farbstoffe der Triphenylmethanreihe in glattester und einfachster Weise darstellen, und ähnliche Farbstoffe werden durch Ausdehnung dieser Reaktion auf eine grosse Reihe von tertiären aromatischen Monaminen erhalten.

In Nachstehendem beschreiben wir die Darstellung von Methyl- und Aethylvioletten aus Dimethylanilin, Diäthylanilin und Methyläthylanilin unter Anwendung von Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel.

Das zur Darstellung von Farbstoffen verwendete Trichlormethylsulfochlorid: $CCl_3.SO_2Cl$, entsteht aus Schwefelkohlenstoff, Braunstein und Salzsäure. Zur Darstellung eines blauen Farbstoffs mischt man 1 Thl. Methyldiphenylamin, 1 bis 2 Thle. Trichlormethylsulfochlorid mit 5 Thln. Kochsalz und erhitzt diese Mischung allmählich auf 110°. Es entsteht eine kupferglänzende Schmelze, welche man nach einander mit Wasser, Alkali und koncentrirter Salzsäure auszieht; die ungelöste Farbbase liefert mit Schwefelsäure den Farbstoff. An Stelle von Methyldiphenylamin kann Aethyl- oder Amyldiphenylamin angewendet werden. Wendet man Benzyldiphenylamin oder Dibenzylphenylamin an, so erhält man in Alkohol lösliche grüne Farbstoffe. Dieselben werden durch Schwefelsäure in lösliche Farbstoffe umgewandelt. Ersetzt man das Methyldiphenylamin durch Diphenylamin oder Dimethylanilin, so erhält man violette Farbstoffe [1]). Nur der aus Dimethylanilin gebildete Farbstoff ist in Wasser löslich.

D. R.-P. Nr. 14945 vom 21. August 1880 ab [2]). (Erloschen.) — Lembach und Schleicher, Biebrich a. Rh. — Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Nitrobenzylchlorid bezw. Nitrobenzylbromid auf sekundäre und tertiäre Amine oder Phenole.

Bei der Einwirkung von Nitrobenzylchlorid in Gegenwart von oxydirenden Metallsalzen auf sekundäre oder tertiäre Amine oder Phenole entstehen blaue, grüne, violette oder rothe Farbstoffe.

Ein Wolle und Seide in saurem Bade blau färbender Körper entsteht z. B. nach folgender Methode. Gleiche Moleküle flüssiges, durch Nitriren von Benzylchlorid erhaltenes Nitrobenzylchlorid und Diphenylamin werden mit annähernd 1 Mol. Eisenchlorid so lange auf 150 bis 160° erhitzt, bis die anfangs grüne und alsbald blau werdende Schmelze beim Erkalten zu einer kupferglänzenden spröden Masse erstarrt. Diese wird zur Entfernung von Eisenchlorür, harzigen Produkten und der nicht verarbeiteten Rohmaterialien nach einander mit heissem Wasser und kaltem Alkohol ausgezogen, getrocknet und durch rauchende Schwefelsäure in die Sulfosäure umgewandelt. Das aus letzterer mit Natronlauge erhaltene Natronsalz bildet den Farbstoff. — Festes p-Nitrobenzylchlorid oder p-Nitrobenzylbromid liefern unter denselben Bedingungen einen blaurothen Farbstoff; einen ähnlichen mit Methyldiphenylamin. Benzyldiphenylamin erzeugt einen grünen, Dimethylanilin und Homologe violette Farbstoffe. Die mit Phenol, Resorcin, Kresol, α- oder β-Naphtol erhaltenen Farbstoffe färben roth.

D. R.-P. Nr. 16707 vom 1. Februar 1881 ab. — O. Fischer (übertragen an die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning). — Herstellung von violetten und blauen Farb-

---

[1]) Nach W. Michler und G. Moro (Ber. [1879] 12, 1168) entsteht bei der Einwirkung von Trichlormethylsulfochlorid auf erwärmtes Dimethylanilin unter Entwickelung von schwefliger Säure eine breiige, grün gefärbte Masse, welche ein bei 152° schmelzendes Tetramethyldiamidobenzophenon und das bei 91° schmelzende Tetramethyldiamidodiphenylmethan enthält. — [2]) Ber. (1881) 14, 2317; vergl. Ber. 16, 1232; 17, 1073.

stoffen aus Paranitrobittermandelöl und sekundären, bezüglich tertiären aromatischen Aminen.

1. Die durch Kondensation von Paranitrobittermandelöl mit sekundären und tertiären aromatischen Aminen erhaltenen Nitroleukobasen des Triphenylmethans werden durch Reduktion der Nitrogruppe in Leukanilinderivate übergeführt, welch letztere bei gelinder Oxydation rothe und blauviolette Farbstoffe liefern. Als technisch verwendbar sind von den sekundären und tertiären aromatischen Aminen die folgenden erkannt: Monomethylanilin, Monoäthylanilin, Monoamylanilin, Benzylanilin, Diphenylamin, Tolylphenylamin, Ditolylamin, Dimethylanilin, Diäthylanilin, Aethylmethylanilin, Diamylanilin, Methyldiphenylamin, Aethyldiphenylamin und Benzyldiphenylamin.

2. Die nach 1. erhaltenen Farbstoffe werden nach bekannten Methoden methylirt, äthylirt, phenylirt oder benzylirt, wodurch blaue und blauviolette Farbstoffe entstehen.

3. Die unter 2. bezeichneten blauen und blauvioletten Farbstoffe werden auch erhalten, indem man die nach 1. durch Reduktion der Nitroleukobasen resultirenden Leukanilinderivate zuerst methylirt, äthylirt, phenylirt oder benzylirt und die dabei entstehenden neuen Leukobasen mit gelinde wirkenden Oxydationsmitteln behandelt.

4. Die nach 1., 2. und 3. erhaltenen Farbstoffe werden durch Behandlung mit Schwefelsäure nach bekannten Methoden in wasserlösliche Sulfosäuren übergeführt.

5. Sulfosäuren der bezeichneten Farbstoffe werden auch erhalten, indem man die nach 1. und 3. gewonnenen Leukobasen zuerst sulfurirt und die entstehenden Sulfoderivate der Leukobasen in Farbstoffsulfosäuren überführt.

D. R.-P. Nr. 26016 vom 21. August 1883 ab. — **Badische Anilin- und Sodafabrik. — Verfahren zur Darstellung von violetten Farbstoffen durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd (Phosgen) auf tertiäre aromatische Monamine in Gegenwart von Aluminiumchlorid oder ähnlich wirkenden Kondensationsmitteln.**

Chlorkohlenoxyd wirkt bekanntlich auf Dimethylanilin und Diäthylanilin unter Bildung der entsprechenden Säurechloride und Ketonbasen ein (Michler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876).

Bei der Darstellung dieser Körper lässt sich bereits in geringem Maasse das Auftreten färbender Nebenprodukte beobachten. Die Farbstoffbildung gestaltet sich nach unserer Beobachtung indessen zur Hauptreaktion, wenn die Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf die genannten tertiären Basen durch die Gegenwart eines energisch wirkenden Kondensationsmittels, wie Aluminiumchlorid, unterstützt wird. Aus Dimethyl- und Diäthylanilin lassen sich auf diesem Wege violette Farbstoffe der Triphenylmethanreihe in glattester und einfachster Weise darstellen, und ähnliche Farbstoffe werden durch Ausdehnung dieser Reaktion auf eine grosse Reihe von tertiären aromatischen Monaminen erhalten.

In Nachstehendem beschreiben wir die Darstellung von Methyl- und Aethylvioletten aus Dimethylanilin, Diäthylanilin und Methyläthylanilin unter Anwendung von Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel.

Beispiel: In 40 kg Dimethylanilin werden 10 kg Aluminiumchlorid eingetragen und darauf allmählich unter stetem Umrühren und bei einer 30° C. nicht erheblich übersteigenden Temperatur 6 kg Chlorkohlenoxyd zugesetzt. Letzteres kann man sowohl im gasförmigen, als verflüssigten Zustande anwenden, oder man bedient sich seiner Auflösung in Benzol oder ähnlichen indifferenten Lösungsmitteln. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und beendigt sich bei einer Temperatur von 20 bis 30° nach Ablauf von fünf bis sechs Stunden. Die Aufarbeitung des erhaltenen Produktes lässt sich in verschiedener Weise bewerkstelligen. Man behandelt z. B. dasselbe zunächst im Wasserdampfstrom bis zur Entfernung der flüchtigen Produkte und fällt den Farbstoff aus der erhaltenen Lösung durch Kochsalz. Bei geeigneter Verdünnung scheidet sich das Methylviolett in krystallisirter Form ab und lässt sich durch Umkrystallisiren aus Wasser oder durch Ueberführen in sein schön krystallisirendes Sulfat oder Oxalat vollends reinigen.

In ganz analoger Weise verfährt man bei der Darstellung der entsprechenden violetten Farbstoffe aus Methyläthylanilin und Diäthylanilin.

Die angegebenen Mengenverhältnisse und Temperaturen lassen sich innerhalb weiter Grenzen ohne wesentliche Aenderung des Verfahrens variiren.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von violetten Farbstoffen durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd (Phosgen) in Gegenwart von Chloraluminium auf Dimethylanilin, Methyläthylanilin und Diäthylanilin.

D. R.-P. Nr. 27032 vom 23. Oktober 1883 ab.. — Badische Anilin- und Sodafabrik. — Verfahren zur Darstellung von tetraalkylirten Diamidobenzhydrolen und zur Umwandlung derselben in Leukobasen der Rosanilingruppe durch Kondensation mit aromatischen Aminen.

Unser Verfahren bezweckt die Darstellung von Farbstoffderivaten des Triphenylmethans und verwandter Kohlenwasserstoffe und gründet sich auf die bekannte Synthese des Triphenylmethans aus Benzhydrol und Benzol.

Das Wesen dieser Synthese besteht darin, dass das Hydroxyl des sekundären Alkohols mit einem Wasserstoffatom des Kohlenwasserstoffes als Wasser austritt und durch den resultirenden Rest ersetzt wird. Es ist dies demnach ein Kondensationsvorgang, welcher nicht wesentlich von der Natur der drei in das Methan eintretenden Kohlenwasserstoffreste abhängt.

Derselbe lässt sich daher für die Darstellung zahlreicher Substitutionsderivate des Triphenylmethans und analog konstituirter Kohlenwasserstoffe verwerthen.

Von dieser Bildungsweise der Muttersubstanz der Rosanilingruppe hat man indessen bisher keine Anwendung zur Darstellung ihrer Farbstoffderivate gemacht. Allerdings sind durch Kondensation von Benzhydrol mit Anilin sowohl als mit Dimethylanilin die entsprechenden primären und tertiären Monoamidoderivate des Triphenylmethans erhalten worden, dieselben liessen sich aber nicht durch Oxydation in Farbstoffe überführen, da die Farbstoffbildung bekanntlich die Gegenwart von mindestens zwei Amidogruppen in den drei Benzolkernen des Triphenylmethans erfordert.

Unser Verfahren besteht nun darin, dass wir in der vorgenannten Synthese (zum Zweck der Einführung der für die Farbstoffbildung erforderlichen Amidogruppen) das Benzhydrol durch seine Paraamidoderivate ersetzen und

solche mit primären, sekundären und tertiären aromatischen Aminen durch Wasserentziehung vereinigen.

Diese Kondensation unterscheidet sich von der des Benzhydrols durch ihren ausnehmend leichten und glatten Verlauf; sie erfordert weder hohe Temperaturen noch die Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid oder Chlorzink. Die Salze der Hydrolbasen (insbesondere deren Chlorhydrate oder Sulfate) wirken auf eine Reihe von aromatischen Aminen bereits in der Kälte und schneller und vollständiger bei Wasserbadtemperatur ein. Die Kondensation erfolgt in wässeriger, alkoholischer oder eisessigsaurer Lösung, je nach den Löslichkeitsverhältnissen der angewendeten Verbindungen.

Die Kondensationsprodukte sind Leukobasen der Rosanilingruppe, welche sich nach bekannten Methoden zu Farbstoffen oxydiren lassen. In einzelnen Fällen kann man letztere durch Behandeln mit Schwefelsäure, durch Methyliren, Aethyliren, Benzyliren, Phenyliren etc. in anderweitige Farbstoffderivate umwandeln. Unterwirft man die Leukobasen einer gleichen Behandlung mit substituirenden Agentien, so können die erhaltenen Produkte durch nachfolgende Oxydation in Farbstoffe übergeführt werden.

In Nachstehendem beschreiben wir zunächst die Anwendung unseres Verfahrens zur Darstellung von Leukobasen durch Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Tetraäthyldiamidobenzhydrol mit folgenden aromatischen Aminen:

1. primäre Amine: Anilin, Orthotoluidin, Alphanaphtylamin;
2. sekundäre Amine: Methylanilin, Aethylanilin, Amylanilin, Benzylanilin;
3. tertiäre Amine: Dimethylanilin, Methyläthylanilin, Diäthylanilin, Diamylanilin, Dibenzylanilin, Methylbenzylanilin, Aethylbenzylanilin, Amylbenzylanilin, Methyldiphenylamin, Aethyldiphenylamin, Dimethylorthotoluidin, Diäthylorthotoluidin, Dimethylalphanaphtylamin und Diäthylalphanaphtylamin.

Das Verfahren zerfällt in zwei Theile:

I. Darstellung der Hydrolbasen,
II. Kondensation der Hydrolbasen mit den aromatischen Aminen.

I. Darstellung der Hydrolbasen.

In den wenigen bisher bekannten Fällen, in denen man die Darstellung von Hydrolbasen versucht hat, ist ausschliesslich die Reduktion der entsprechenden Ketonbasen durch Natriumamalgam in Anwendung gekommen. So ist z. B. das Tetramethyldiamidobenzhydrol durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Tetramethyldiamidobenzophenon mit Natriumamalgam erhalten worden.

(Michler und Dupertius, Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, S. 1900.)

Auch die bei der Oxydation einer alkoholischen Lösung von Tetramethyldiamidodiphenylmethan mit Chloranil beobachtete blaue Färbung erklärt sich durch die Bildung dieser Hydrolbase. Selbstverständlich gestatten diese Methoden aber nicht die technische Gewinnung der amidirten Benzhydrole. Wenig besser geeignet ist zu diesem Zweck nach unseren Beobachtungen die Oxydation der Amidodiphenylmethane durch Bleisuperoxyd in kalter und verdünnter saurer Lösung oder die Reduktion der Ketonbasen durch Zinkstaub und verdünnte Salzsäure. Diese Darstellungen verlaufen nicht glatt. Wir beschreiben daher zunächst die von uns als praktisch erprobte Fabrikationsmethode zur Darstellung der Hydrolbasen. Dieselbe ist eine entsprechende Modifikation der für die Darstellung des Benzhydrols aus dem Benzo-

phenon in Vorschlag gebrachten Reduktionsmethode (Zagumenny, Ann. Chem. Bd. 184, S. 174) und besteht in der Reduktion der Ketonbasen durch Zinkstaub in alkoholischer Alkalilösung. Zweckmässig wendet man eine wasserfreie alkalische Amylalkohollösung an und verfährt z. B. folgendermaassen:

100 kg Tetramethyldiamidobenzophenon werden in einem eisernen, mit Rührwerk und Rückflusskühler versehenen Kessel in 1000 kg Amylalkohol eingetragen, in welchem zuvor 60 kg festes Natronhydrat heiss gelöst sind.

Die Mischung wird dann auf 120 bis 130° C. erhitzt, und unter anhaltendem Rühren werden 80 kg Zinkstaub nach und nach zugesetzt. Nach etwa 48stündigem Erhitzen auf die angegebene Temperatur ist die Reduktion der Ketonbase grösstentheils vollendet. Man erkennt das Ende der Operation daran, dass eine Probe der Mischung beim Erkalten kein Keton mehr ausscheidet und die durch Uebersättigen mit Eisessig auftretende Blaufärbung nicht mehr an Intensität zunimmt. Man lässt dann absitzen, trennt die Lösung von dem Niederschlag und treibt den Amylalkohol im Wasserdampfstrome ab. Zur ferneren Reinigung wird das nach dem Erkalten feste und harzartige Produkt zunächst mit Wasser gewaschen und dann in einem Gemisch von 100 kg Salzsäure von 1,18 spec. Gew. mit 250 Liter Wasser kalt gelöst.

Die saure und filtrirte Lösung wird mit 1500 Liter Wasser verdünnt und durch allmählichen Zusatz von Natronlauge fraktionirt gefällt. Die Fraktionen, welche sich ausscheiden, bis die anfänglich grüne Lösung die rein blaue Farbe der neutralen Hydrolsalze angenommen hat, bestehen grösstentheils aus unveränderter Ketonbase. Die restirende Lösung wird dann durch überschüssige Natronlauge vollends gefällt und die abgeschiedene Hydrolbase filtrirt, gewaschen, gepresst und entweder in feuchtem Zustande weiter verarbeitet oder bei einer 40° C. nicht übersteigenden Temperatur getrocknet.

In derselben Weise verläuft die Darstellung des Tetraäthyldiamidobenzhydrols aus dem Tetraäthyldiamidobenzophenon.

II. Kondensation der Hydrolbasen mit aromatischen Aminen.

Die allgemeinen Grundzüge des bei der Kondensation der Hydrobasen mit den aromatischen Aminen einzuschlagenden Verfahrens sind bereits in Vorstehendem angegeben; die specielle, mannigfach zu variirende Ausführung desselben erläutern wir an nachfolgenden Beispielen. Die erhaltenen Leukobasen lassen sich durch Anwendung geeigneter Lösungsmittel (Alkohol, Benzol, Ligroïn) in bekannter Weise rein darstellen.

A. Primäre Amine.

1. 2 kg Tetramethyldiamidobenzhydrol werden in 1,2 kg Salzsäure von 1,18 spec. Gew. und 10 Liter Wasser gelöst und 1 kg salzsaures Anilin zugesetzt.

Die Kondensation beendigt sich nach vier bis fünf Stunden bei Wasserbadtemperatur. Man macht darauf die Lösung alkalisch, destillirt mit Wasserdämpfen das unangegriffene Anilin ab und trennt die ausgeschiedene Leukobase von der alkalischen Flüssigkeit.

Der aus dieser Leukobase durch Oxydation darstellbare Farbstoff ist ein röthliches Violett. In derselben Weise und mit ähnlichem Resultat verläuft die Kondensation des Orthotoluidins.

2. 2 kg Alphanaphtylamin werden in 50 Liter Alkohol heiss gelöst und 1,6 kg Salzsäure von 1,18 spec. Gew. zugesetzt. Darauf wird eine heisse Mischung von 4 kg Tetramethyldiamidobenzhydrol und 20 Liter Alkohol eingetragen. Die Kondensation beendigt sich in der Siedhitze nach einigen Stunden oder nach 24stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur.

Zur Abscheidung der entstandenen Leukobase setzt man einen Ueberschuss von Alkali hinzu, destillirt den Alkohol grösstentheils ab und fällt den Destillationsrückstand vollends mit Wasser. Die abgeschiedene Base lässt sich durch Umlösen aus Benzol reinigen. Durch Oxydationsmittel, z. B. Chloranil, wird sie in einen blauen Farbstoff übergeführt. Derselbe ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

B. Sekundäre Amine.

1. 5 kg Tetramethyldiamidobenzhydrol werden in 3,5 kg Salzsäure von 1,18 spec. Gew. und 10 Liter Wasser gelöst, mit einer Lösung von 2 kg Monomethylanilin in 2,5 kg Salzsäure von 1,18 spec. Gew. und 10 Liter Wasser gemischt und vier bis fünf Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wird mit Natronlauge übersättigt, das unverbrauchte Methylanilin im Wasserdampfstrom abdestillirt und die Leukobase filtrirt und gewaschen. Dieselbe lässt sich zu einem Violett von der Nüance des Methylviolett 3 B oxydiren.

Aehnlich verfährt man bei der Anwendung von Aethyl- und Amylanilin.

2. 2 kg Tetramethyldiamidobenzhydrol werden in 2,2 kg Salzsäure von 1,18 spec. Gew. und 10 Liter Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 1,3 kg Benzylanilin in 0,8 kg Salzsäure von 1,18 spec. Gew. und 5 Liter Alkohol 10 bis 12 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die Abscheidung der Leukobase erfolgt in vorstehend beschriebener Weise. Der entsprechende Farbstoff ist ein bläuliches Violett.

C. Tertiäre Amine.

1. Darstellung der Leukobase des krystallisirten Methylvioletts.

In 100 Liter verdünnte Schwefelsäure, enthaltend 20 kg Schwefelsäuremonohydrat, wird unter Umrühren so viel Tetramethyldiamidobenzhydrol in feuchtem Zustande kalt eingetragen, bis die anfangs grüne Lösung durch Neutralisation eine bläuliche Färbung annimmt. Dann setzt man 20 kg Dimethylanilin hinzu.

Die durch diesen Zusatz intensiv blau gewordene Flüssigkeit wird nach zwölfstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wieder grün, unter reichlicher Abscheidung der Leukobase. Zur vollständigen Beendigung der Kondensation erwärmt man die Mischung noch drei Stunden im Wasserbad, setzt dann Natronlauge im Ueberschuss hinzu, treibt das unverbrauchte Dimethylanilin mit Wasserdampf ab und trennt die ausgeschiedene Leukobase von der alkalischen Flüssigkeit.

Durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in verdünnter salzsaurer Lösung nach dem für die Darstellung des Bittermandelölgrüns aus Tetramethyldiamidotriphenylmethan üblichen Verfahren liefert diese Leukobase ein Methylviolett, welches durch eine grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist. Dieses krystallisirte Methylviolett färbt ein bläuliches Violett von der Nüance des benzylirten Methylvioletts 5 B.

In derselben Weise lässt sich die Kombination der methylirten, bezw. äthylirten Hydrolbase mit Diäthylanilin und Methyläthylanilin ausführen.

2. 5 kg Tetramethyldiamidobenzhydrol werden in 3,5 kg Salzsäure von 1,18 spec. Gew. und 20 Liter Alkohol gelöst. Dann wird die Lösung unter Zusatz von 5 kg Dibenzylanilin einige Stunden auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der Hydrolbase erhitzt, mit Wasser verdünnt, filtrirt und aus dem Filtrat die Leukobase durch Natronlauge abgeschieden. Der durch Oxydation darstellbare Farbstoff ist ein bläuliches Violett.

3. 2 kg Tetramethyldiamidobenzhydrol und 1,5 kg Methyldiphenylamin werden mit 10 Liter Alkohol gemischt und vorsichtig mit so viel Schwefelsäure von 66° B. versetzt, bis die anfänglich auftretende Blaufärbung verschwindet. Dann wird die Kondensation durch sechsstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade beendigt, überschüssiges Alkali zugesetzt und nach dem Erkalten die abgeschiedene Leukobase von der alkoholischen Mutterlauge getrennt. Durch Behandeln mit kaltem Alkohol lässt sich die Base reinigen und durch Oxydation in ein Violett von sehr blauer Nüance überführen.

4. 10 kg Tetramethyldiamidobenzhydrol, 6 kg Salzsäure von 1,18 spec. Gew. und 50 Liter Wasser werden unter Zusatz von 10 kg Dimethylalphanaphtylamin fünf bis sechs Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird die Lösung alkalisch gemacht und überschüssiges Dimethylnaphtylamin mit Wasserdämpfen abgetrieben. Die so erhaltene Leukobase liefert bei der Oxydation einen röthlich blauen Farbstoff.

Patentansprüche: 1. Das Verfahren zur Darstellung des Tetramethyldiamidobenzhydrols und des Tetraäthyldiamidobenzhydrols durch Reduktion der entsprechenden Amidoderivate des Benzophenons mit Zinkstaub in alkoholischer und insbesondere in amylalkoholischer Alkalilösung.

2. Das Verfahren zur Darstellung von Leukobasen der Rosanilingruppe durch Kondensation der im Patentanspruch 1. genannten Hydrolbasen mit Anilin, Orthotoluidin, Alphanaphtylamin, Methylanilin, Aethylanilin, Amylanilin, Benzylanilin, Dimethylanilin, Diäthylanilin, Methyläthylanilin, Methylbenzylanilin, Aethylbenzylanilin, Amylbenzylanilin, Methyldiphenylamin, Aethyldiphenylamin, Dimethylorthotoluidin, Diäthylorthotoluidin, Dimethylalphanaphtylamin, Diäthylalphanaphtylamin.

D. R.-P. Nr 27789 vom 18. December 1883. — Badische Anilin- und Sodafabrik. — Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Rosanilinreihe durch Kondensation von tertiären alkylirten Amidoderivaten des Benzophenons mit sekundären und tertiären aromatischen Aminen.

Unsere Erfindung bezweckt die Synthese von violetten, blauen und grünen Farbstoffen der Rosanilinreihe.

Das Verfahren, welches wir zu diesem Zweck anwenden, ist im Wesentlichen eine Erweiterung der bekannten Synthese des Aurins und Benzophenons unter Mitwirkung von Phosphorchlorür (H. Caro und C. Graebe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. XI, 1350).

Die Oxyderivate des Benzophenons ersetzen wir durch dessen tertiäre alkylirte Amidoderivate, und an Stelle des Phenols verwenden wir eine Reihe von sekundären und tertiären aromatischen Aminen.

Wir bedienen uns nachstehender Verbindungen:

I. Benzophenonderivate.

1. Tetramethyldiamidobenzophenon (Ber. IX, 716, 1900).
2. Tetraäthyldiamidobenzophenon (Ber. IX, 1914).
3. Dimethylamidobenzophenon (Ber. XIII, 2225) und das Diäthylderivat des p-Amidobenzophenons (Ann. d. Chem. 210, S. 268).

II. Aromatische Amine.

1. Diphenylamin, Phenylalphanaphtylamin, Alphadinaphtylamin.
2. Die tertiären Alkylderivate von Anilin, Orthotoluidin, Alphanaphtylamin, Orthoanisidin, Metaphenylendiamin und den vorstehend genannten sekundären Aminen.
3. Chinolin.

Die allgemeinen Grundzüge unseres Verfahrens sind folgende:

Das Karbonyl der Amidobenzophenone wirkt ebenso wenig wie das der entsprechenden Oxyketone direkt auf aromatische Kohlenwasserstoffreste ein. Auch im vorliegenden Falle ist daher, wie bei der Synthese des Aurins, die Mitwirkung von Phosphorchlorür erforderlich. Dasselbe lässt sich vortheilhaft durch Phosphoroxychlorid ersetzen. Aehnlich wirkende Ersatzmittel des Phosphorchlorürs sind: das Chlorkohlenoxyd, Phosphorchlorid, die Brom- und Jodverbindungen des Phosphors, Phosphoroxybromid und Phosphorsulfochlorid. In allen Fällen tritt ferner die Kondensation bei Gegenwart von Chloraluminium ein, und bei Anwendung der vorstehend genannten sekundären Basen erfolgt eine solche auch durch Erhitzen mit koncentrirter Schwefelsäure.

Die Wirkung der Phosphorverbindungen und des Chlorkohlenoxyds besteht hauptsächlich in der Ueberführung der an sich indifferenten Amidoketone in reaktionsfähigere Zwischenprodukte aus der Klasse der Benzophenonhaloïdderivate.

Ueber die Darstellung und Eigenschaften dieser Zwischenprodukte unseres Verfahrens giebt nachstehender Versuch Aufschluss.

Wird Tetramethyldiamidobenzophenon mit etwa seinem halben Gewicht Phosphorchlorür in der Kälte gemischt, so tritt bald unter freiwilliger Erwärmung der Mischung eine Blaufärbung ein, die schnell an Intensität zunimmt. Durch längeres Stehen bei gewöhnlicher Temperatur oder durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Umwandlung der Ketonbase vervollständigt. Bei Anwendung grösserer Mengen ist äussere Abkühlung oder die Gegenwart indifferenter Lösungs- und Vertheilungsmittel (Kohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff, Chloroform u. s. w.) erforderlich, da sonst die Reaktionswärme sich leicht bis zur Zerstörung des entstandenen Produktes steigern kann. Schliesslich wird eine tiefblaue Masse von grünem oder kupferfarbigem Metallglanz erhalten, die folgende Eigenschaften zeigt.

Dieselbe enthält als wesentlichen Bestandtheil einen äusserst unbeständigen blauen, basischen Farbstoff, der sich in Wasser, Alkohol und Chloroform löst und durch Zusatz von Ligroin zu der Chloroformlösung in fester Form, frei von unverbundenen Phosphorverbindungen, abgeschieden werden kann. Derselbe lässt sich nicht unzersetzt trocknen.

Seine intensiv blauen Lösungen entfärben sich langsam beim Stehen in der Kälte und schnell beim Erwärmen. Wird die wässerige Lösung zum Sieden erhitzt, so tritt sofort Rückbildung der Ketonbase ein.

Ebenso zersetzlich sind seine Metallchloridverbindungen, welche auf Zusatz von Kochsalz und Chlorzink, von Quecksilber- oder Platinchlorid zu der wässerigen Lösung in Form krystallinischer Niederschläge gefällt werden.

In der Kälte fixirt sich der Farbstoff auf Seide und tannirter Baumwolle mit blauer Farbe; diese Färbungen verschwinden aber allmählich beim Aufbewahren und sofort beim Erwärmen oder Dämpfen.

Das durch wiederholtes Lösen in Chloroform und Fällen mit Ligroïn von überschüssigen Phosphorverbindungen völlig befreite Produkt löst sich zunächst unverändert in reinem Dimethylanilin. Bei Anwendung von technischem monomethylanilinhaltigem Dimethylanilin entsteht sofort eine intensiv gelbe, beim Erhitzen mit Salzsäure wieder verschwindende Färbung. Selbst beim Erwärmen der Dimethylanilinlösung tritt keine oder nur spurenweise Kondensation zu Methylviolett ein. Eine solche erfolgt aber äusserst leicht und glatt auf Zusatz von Phosphorchlorür oder eines seiner vorgenannten Ersatzmittel. Salzsaures Dimethylanilin ist ohne Einwirkung.

Das Dimethylamidobenzophenon liefert bei gleicher Behandlung ein gelb gefärbtes Produkt von ähnlichen Eigenschaften, das aber nach seiner Reindarstellung mittelst Chloroforms und Ligroins, auch ohne die Gegenwart von überschüssigem Phosphorchlorür oder dessen Ersatzmitteln, sich direkt mit Dimethylanilin zu Malachitgrün kondensirt.

Für die Ausführung unseres Verfahrens ist die getrennte Darstellung der im Vorstehenden kurz charakterisirten Umwandlungsprodukte der Ketonbasen nicht erforderlich. Die Bildung dieser reaktionsfähigen Zwischenprodukte und deren Umwandlung in Farbstoffe der Rosanilinreihe lässt sich zu einer äusserst leicht und sicher auszuführenden Operation vereinigen, wenn man das Gemisch gleicher Moleküle je eines der genannten Amidobenzophenone und aromatischen Amine mit Phosphorchlorür oder einem seiner vorerwähnten Ersatzmittel (gleichgültig in welcher Reihenfolge die Mischung erfolgt ist) während einiger Zeit sich selbst überlässt. In vielen Fällen beendigt sich die Reaktion bereits durch die freiwillig eintretende Erwärmung, in anderen ist es erforderlich, dieselbe durch Erhitzen auf 100° und darüber zu unterstützen. Stets ist es vortheilhaft, einen Ueberschuss des aromatischen Amins anzuwenden, um die Mischung möglichst neutral und flüssig zu erhalten. Zu letzterem Zweck empfiehlt sich auch die Anwendung der vorerwähnten indifferenten Lösungs- und Vertheilungsmittel.

Die Farbstoffe, welche durch Kondensation der tetraalkylirten Diamidobenzophenone mit den (unter II. 1. und 2.) genannten aromatischen Aminen entstehen, sind violett bis blau und besitzen im Allgemeinen den Charakter des Methylvioletts; die entsprechenden Farbstoffkombinationen der dialkylirten Amidobenzophenone sind grün und in ihrem Verhalten dem Malachitgrün ähnlich. Zu letzteren gehören auch die grünen Farbstoffe aus Chinolin und den Alkylderivaten des Diamidobenzophenons. Die Aufarbeitung der synthetisch erhaltenen Farbstoffe und ihre Ueberführung in die geeignete Handelsform lässt sich nach den bekannten Methoden der Anilinfarbendarstellung in verschiedenster Weise ausführen.

Die specielle Ausführung unseres Verfahrens erläutern wir an nachstehenden Beispielen.

I. Violette Farbstoffe.

1. **Darstellung des krystallisirten Methylviolettes und seiner Homologen.** In einem emaillirten Rührkessel werden

10 kg fein gepulvertes und trockenes Tetramethyldiamidobenzophenon in
20 „ Dimethylanilin heiss gelöst, und in die kalt gerührte Mischung
6 „ Phosphorchlorür eingetragen.

Die Reaktion tritt sofort ein. Die Mischung erwärmt sich und wird in Folge der Bildung des beschriebenen Zwischenprodukts intensiv blau und dünnflüssig. Nach kurzer Zeit beginnt eine schnell fortschreitende Krystallisation in der Masse, und unter lebhafter, durch äussere Abkühlung zu mässigender Wärmeentwickelung erstarrt dieselbe zu einem metallisch grünen Krystallbrei von Methylviolett. Nach mehrstündigem Stehen wird das Produkt in heissem Wasser gelöst, mit Natronlauge schwach übersättigt und das überschüssige Dimethylanilin im Wasserdampfstrom abdestillirt. Die rückständige Farbstoffbase wird von der alkalischen Flüssigkeit getrennt und in der zur Bildung ihres neutralen Chlorhydrats genau erforderlichen Menge verdünnter Salzsäure heiss gelöst. Aus der von etwa unangegriffenem Keton heiss abfiltrirten Lösung scheidet sich auf Zusatz von Kochsalzlösung das Methylviolett in amorpher, während des Erkaltens krystallinisch werdender Form ab. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird der Farbstoff vollends gereinigt und in Gestalt grosser, gut ausgebildeter Krystalle erhalten. Derselbe färbt ein bläuliches Violett von der Nüance des im Handel befindlichen benzylirten Methylvioletts 5 B.

Bei Anwendung von Ersatzmitteln des Phosphorchlorürs kann man folgendermaassen verfahren:

In eine Mischung von

25 kg Dimethylanilin mit
10 „ Phosphoroxychlorid werden
10 „ fein gepulvertes Tetramethyldiamidobenzophenon unter Umrühren nach und nach eingetragen.

Die Farbstoffbildung erfolgt unter den beschriebenen Erscheinungen. Der Reaktionsverlauf ist weniger energisch als bei Anwendung des Phosphorchlorürs und wird durch Erwärmen im Wasserbade zu Ende geführt. Die Aufarbeitung ist die angegebene.

Ersetzt man das Phosphorchlorür durch gasförmiges Chlorkohlenoxyd, so empfiehlt sich die Anwendung indifferenter Lösungs- oder Vertheilungsmittel, weil die Mischung sonst leicht erstarrt, ehe die erforderliche Gasmenge eingeleitet ist.

Beispiel:

10 kg Tetramethyldiamidobenzophenon werden mit
25 „ Dimethylanilin gemischt und
4 „ Chlorkohlenoxyd, gelöst in der zwei- bis dreifachen Menge Toluol, unter Umrühren zugesetzt.

Aus der schliesslich krystallinisch erstarrten Schmelze wird zunächst das Toluol mit Wasserdämpfen abdestillirt, der Rückstand alkalisch gemacht und das überschüssige Dimethylanilin von der Farbstoffbase durch Destillation im Wasserdampfstrom getrennt.

Wie ersichtlich, lässt sich auf diesem Wege der synthetische Aufbau des Methylvioletts aus Dimethylanilin und Chlorkohlenoxyd bewerkstelligen, indem man der bekannten Darstellung des Tetramethyldiamidobenzophenons (Ber. IX, 716) die Umwandlung dieser Ketonbase in den Farbstoff unmittelbar folgen lässt.

In derselben einfachen Weise verläuft die Darstellung der homologen Methylviolette durch Kombination des Tetraäthyldiamidobenzophenons mit Dimethylanilin, beziehungsweise der methylirten oder äthylirten Ketonbasen mit den tertiären Aethyl-, Isobutyl- und Amylderivaten des Anilins und Orthotoluidins.

Beispiel:

2 kg Tetraäthyldiamidobenzophenon werden mit
3 „ Diäthylanilin gemischt und dazu eine Lösung von
1 „ Phosphorchlorür in
2 „ Diäthylanilin gesetzt.

Die fernere Behandlung und Aufarbeitung ist wie die des Methylvioletts. Durch Kochsalzlösung wird der Farbstoff amorph gefällt. Dies Aethylviolett färbt bläuliche Nüancen, ähnlich, aber lebhafter, wie Methylviolett 6 B.

Beispiel:

2 kg Tetraäthyldiamidobenzophenon, gemischt mit
4 „ Diamylanilin werden mit
1,5 „ Phosphoroxychlorid versetzt.

Schliesslich wird auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine feste, metallglänzende Schmelze entstanden ist. Dieselbe wird zerkleinert, mit kaltem Wasser gewaschen und dann unter allmählichem Zusatz von wässeriger Oxalsäurelösung in siedendem Wasser gelöst. Auf ferneren Zusatz von Oxalsäure scheidet sich dann ein schwer lösliches Oxalat ab. Die in der Kälte rothviolette Fällung setzt sich in der heissen Flüssigkeit in charakteristischer Weise zu stark glänzenden, hellgrünen Krystallen um, deren Menge sich beim Abkühlen vermehrt. Das Methylamylviolett färbt ähnlich wie Methylviolett 6 B, ist aber säurebeständiger.

2. Darstellung der benzylirten Violette.

Beispiel:

2 kg Tetramethyldiamidobenzophenon werden mit
2 „ Dibenzylanilin und
1,8 „ Phosphoroxychlorid gemischt.

Die Mischung wird zunächst so lange gerührt, bis die freiwillig eintretende Erwärmung nachlässt und dann bis zur Bildung einer homogenen, bronceglänzenden Schmelze kurze Zeit auf 120° erhitzt. Das Benzylviolett wird mit siedendem Wasser extrahirt und aus den erhaltenen Auszügen durch Kochsalz gefällt. Dasselbe färbt ein Violett von sehr blauer Nüance und verträgt starken Säurezusatz beim Färben.

In derselben Weise entstehen violettblaue Farbstoffe durch Kombination des Tetramethyl- beziehungsweise Tetraäthyldiamidobenzophenons mit Methyl-, Aethyl-, Isobutyl- und Amylbenzylanilin, beziehungsweise Benzylorthotoluidin.

3. Darstellung der phenylirten Violette.

Beispiel:

2 kg Diphenylamin und
3 „ Tetramethyldiamidobenzophenon werden in
10 „ Toluol gelöst, mit
1,9 „ Phosphorchlorür gemischt,

und während einer Stunde am Rückflusskühler bis zum schwachen Sieden des Lösungsmittels erhitzt. Letzteres wird dann im Wasserdampfstrom abdestillirt, der Rückstand mit Wasser gewaschen, getrocknet und überschüssiges Diphenylamin durch Behandlung mit Benzol oder Ligroin entfernt. Zur ferneren Reinigung löst man den Farbstoff in heisser, starker Salzsäure und fällt die filtrirte Lösung durch Wasser. Das phenylirte Violett ist löslich in Alkohol mit violettblauer Farbe und färbt im stark angesäuerten Bade.

Ein ähnliches Resultat erhält man durch zweistündiges Erhitzen eines Gemisches gleicher Gewichtstheile Diphenylamin und Tetramethyldiamidobenzophenon mit der doppelten Gewichtsmenge Schwefelsäure von 66° B. auf 150° C. Die Schmelze wird durch Wasser gefällt, und der ausgeschiedene Farbstoff in der angegebenen Weise gereinigt.

Beispiel: Eine Mischung von

2 kg Tetramethyldiamidobenzophenon,
4 „ Methyldiphenylamin und
8 „ Toluol wird mit
1,5 „ Phosphoroxychlorid versetzt

und auf dem Wasserbade drei bis vier Stunden erwärmt. Dann werden durch Erhitzen mit überschüssiger starker Natronlauge die Basen in Freiheit gesetzt und die Toluollösung derselben nach dem Verdünnen mit dem doppelten Volumen Ligroin und Filtriren durch allmählichen Zusatz von Eisessig gefällt.

Zur Ueberführung in eine geeignete Handelsform kann man den Farbstoff in Wasser lösen und aus der wässerigen Lösung durch Oxalsäure in Gestalt seines krystallinischen Oxalats abscheiden. Die in der Kälte voluminöse, im durchfallenden Lichte rothviolette Fällung nimmt beim Erwärmen oder Trocknen grünen Metallglanz an und ist leicht in heissem Wasser löslich. Dies phenylirte Methylviolett färbt blauviolett.

Aehnliche in Wasser schwerer lösliche Farbstoffe von blauer Nüance entstehen in derselben Weise durch Kondensation des tetraalkylirten Diamidobenzophenons mit den anderweitigen Alkylderivaten des Diphenylamins.

4. Darstellung von Oxy- und Amidoderivaten des Methylvioletts.

Beispiel:

1,5 kg Dimethylorthoanisidin werden mit
1 „ Tetramethyldiamidobenzophenon und mit
0,7 „ Phosphoroxychlorid gemischt.

Nach beendigter Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur wird die Mischung auf dem Wasserbade erwärmt. Die Darstellung verläuft wie die des Methylvioletts. Die Farbstoffbase wird von dem überschüssigen Dimethylanisidin durch Destillation mit Wasserdampf getrennt und durch Lösen in

3. Verfahren zur Darstellung von Malachitgrün und dessen Homologen durch Kondensation von Dimethylamidobenzophenon, beziehungsweise Diäthyl-p-Amidobenzophenon mit den tertiären (Methyl-, Aethyl-, Isobutyl- und Amyl-) Alkylderivaten von Anilin unter Mitwirkung der unter 1. genannten Agentien, mit oder ohne Gegenwart von indifferenten Lösungs- und Vertheilungsmitteln.

4. Verfahren zur Darstellung von Chinolingrün durch Kondensation der unter 1. genannten Benzophenonderivate mit Chinolin unter Mitwirkung der unter 1. genannten Agentien, mit und ohne Gegenwart von indifferenten Lösungs- und Vertheilungsmitteln.

5. Verfahren zur Darstellung der in der Patentbeschreibung charakterisirten und in den unter 1., 3. und 4. beanspruchten Darstellungsmethoden und wirksamen Zwischenprodukte aus der Klasse der Benzophenonhaloidderivate durch Einwirkung von Phosphorchlorür, beziehungsweise Phosphoroxychlorid oder den unter 1. genannten, ähnlich wirkenden Verbindungen auf Tetramethyldiamidobenzophenon, Tetraäthyldiamidobenzophenon, Dimethylamidobenzophenon und Diäthylamidobenzophenon mit und ohne Gegenwart von indifferenten Lösungs- und Vertheilungsmitteln.

D. R.-P. Nr. 28318 vom 14. Februar 1884 ab. (Erloschen.) — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. — Verfahren zur Darstellung von blauvioletten Farbstoffen durch Einwirkung von ameisensaurem Chlormethyl oder Brommethyl auf Dimethylanilin, Diäthylanilin oder Methyläthylanilin.

Lässt man ameisensaures Chlormethyl oder Brommethyl auf Dimethylanilin, Diäthylanilin oder Methyläthylanilin in Gegenwart von Chloraluminium einwirken, so werden blauviolette Farbstoffe gebildet.

Beispiel: Zur Darstellung von Aethylviolett trägt man in 45 kg Diäthylanilin unter Abkühlung 15 kg Aluminiumchlorid ein und lässt 10 kg ameisensaures Chlormethyl einfliessen. Die Reaktion beginnt schon in der Kälte und ist nach mehrtägigem Stehen bei Temperaturen unter 40° beendet. Der gebildete Farbstoff wird durch Auflösen in Wasser, Aussalzen und Trocknen bei 60° in fester Form erhalten. Er zeigt die Stärke des Benzylvioletts 6 B extra, ist aber etwas blauer.

D. R.-P. Nr. 28884 vom 14. December 1883 ab. (Erloschen.) — Société Anonyme des Matières colorantes et produits chimiques de St. Denis. — Neuerungen in der Herstellung der Sulfosäuren des Methylvioletts.

Die Sulfosäuren des Methylvioletts lassen sich aus dem Grunde nicht darstellen, weil beim Neutralisiren des Sulfurirungsproduktes des Methylvioletts mit Kalk und Eindampfen der Lösung eine Zersetzung des Farbstoffs stattfindet. Dieser Uebelstand wird dadurch vermieden, dass auf die Trennung der überschüssigen Schwefelsäure von der Sulfosäure des Methylvioletts verzichtet wird. Es geschieht dieses durch Neutralisation des Sulfurirungsproduktes mit Alkalien, Magnesia, Zinkoxyd etc. Der Farbstoff wird als Paste verwendet.

D. R.-P. Nr. 29943 vom 10. Juli 1883 (Zusatz zum Patent Nr. 26016). — Badische Anilin- und Sodafabrik. — Neuerung in dem unter Patent Nr. 26016 geschützten Verfahren zur Darstellung von violetten Farbstoffen durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd (Phosgen) auf tertiäre aromatische Monamine in Gegenwart von Aluminiumchlorid oder ähnlich wirkenden Kondensationsmitteln.

Bei Anwendung von Chlorzink als Kondensationsmittel verfahren wir zweckmässig folgendermassen:

In 100 kg Dimethylanilin werden 18 bis 20 kg Chlorkohlenoxyd bei 20° C. eingeleitet, und nach 24stündigem Stehen fernere 50 kg Dimethylanilin und 30 kg gepulvertes Chlorzink eingetragen.

Dann wird unter beständigem Rühren bei 40 bis 50° C. Chlorkohlenoxyd bis zur Gewichtszunahme von 20 kg eingeleitet und die Reaktion durch sechsstündiges Erwärmen auf 50° C. zu Ende geführt.

Aus der erhaltenen Farbstoffschmelze wird in bekannter Weise durch Uebersättigen mit Natronlauge und Destillation mit Wasserdampf die Farbstoffbase abgeschieden und solche zweckmässig in ihr Sulfat umgewandelt.

Aus der heissen Lösung des letzteren kann man durch Zusatz von Kochsalz das schön krystallisirende Chlorhydrat des Methylvioletts abscheiden.

In derselben Weise verfährt man bei der Darstellung der entsprechenden violetten Farbstoffe aus Diäthylanilin und Methyläthylanilin.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von violetten Farbstoffen durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd (Phosgen) in Gegenwart von Chlorzink auf Dimethylanilin, Methyläthylanilin und Diäthylanilin.

D. R.-P. Nr. 29960 vom 21. März 1884 ab; Zusatz zu P. R. Nr. 28318 vom 14. Februar 1884. (Erloschen.) — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. — Verwendung höher chlorirten oder bromirten Ameisensäuremethyläthers statt des ameisensauren Chlormethyls oder Brommethyls bei dem im Patent Nr. 28318 geschützten Verfahren zur Darstellung blauvioletter Farbstoffe.

Das sogenannte ameisensaure Chlormethyl, welches nach den Angaben von Henry durch Chloriren von Ameisensäuremethyläther dargestellt wird und eine bei ca. 100° siedende Flüssigkeit bildet (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6, 742; Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, S. 186), liefert mit Dimethylanilin oder Diäthylanilin in Gegenwart von Chloraluminium nur geringe Ausbeuten an violetten Farbstoffen.

Wird jedoch der Ameisensäuremethyläther so lange mit Chlor behandelt, dass dadurch eine wesentlich bei 125 bis 130° siedende Flüssigkeit entsteht, so liefert der über 120° siedende Theil, unter den im Hauptpatent angegebenen Bedingungen mit Chloraluminium und den genannten Basen zusammengebracht, eine reichliche Menge von blauvioletten Farbstoffen. Auch der aus Chlorkohlenoxyd und Methylalkohol gebildete Chlorameisensäuremethyläther geht bei der Behandlung mit Chlor in eine wesentlich

3. Verfahren zur Darstellung von Malachitgrün und dessen Homologen durch Kondensation von Dimethylamidobenzophenon, beziehungsweise Diäthyl-p-Amidobenzophenon mit den tertiären (Methyl-, Aethyl-, Isobutyl- und Amyl-) Alkylderivaten von Anilin unter Mitwirkung der unter 1. genannten Agentien, mit oder ohne Gegenwart von indifferenten Lösungs- und Vertheilungsmitteln.

4. Verfahren zur Darstellung von Chinolingrün durch Kondensation der unter 1. genannten Benzophenonderivate mit Chinolin unter Mitwirkung der unter 1. genannten Agentien, mit und ohne Gegenwart von indifferenten Lösungs- und Vertheilungsmitteln.

5. Verfahren zur Darstellung der in der Patentbeschreibung charakterisirten und in den unter 1., 3. und 4. beanspruchten Darstellungsmethoden und wirksamen Zwischenprodukte aus der Klasse der Benzophenonhaloidderivate durch Einwirkung von Phosphorchlorür, beziehungsweise Phosphoroxychlorid oder den unter 1. genannten, ähnlich wirkenden Verbindungen auf Tetramethyldiamidobenzophenon, Tetraäthyldiamidobenzophenon, Dimethylamidobenzophenon und Diäthylamidobenzophenon mit und ohne Gegenwart von indifferenten Lösungs- und Vertheilungsmitteln.

D. R.-P. Nr. 28318 vom 14. Februar 1884 ab. (Erloschen.) — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. — Verfahren zur Darstellung von blauvioletten Farbstoffen durch Einwirkung von ameisensaurem Chlormethyl oder Brommethyl auf Dimethylanilin, Diäthylanilin oder Methyläthylanilin.

Lässt man ameisensaures Chlormethyl oder Brommethyl auf Dimethylanilin, Diäthylanilin oder Methyläthylanilin in Gegenwart von Chloraluminium einwirken, so werden blauviolette Farbstoffe gebildet.

Beispiel: Zur Darstellung von Aethylviolett trägt man in 45 kg Diäthylanilin unter Abkühlung 15 kg Aluminiumchlorid ein und lässt 10 kg ameisensaures Chlormethyl einfliessen. Die Reaktion beginnt schon in der Kälte und ist nach mehrtägigem Stehen bei Temperaturen unter 40° beendet. Der gebildete Farbstoff wird durch Auflösen in Wasser, Aussalzen und Trocknen bei 60° in fester Form erhalten. Er zeigt die Stärke des Benzylvioletts 6 B extra, ist aber etwas blauer.

D. R.-P. Nr. 28884 vom 14. December 1883 ab. (Erloschen.) — Société Anonyme des Matières colorantes et produits chimiques de St. Denis. — Neuerungen in der Herstellung der Sulfosäuren des Methylvioletts.

Die Sulfosäuren des Methylvioletts lassen sich aus dem Grunde nicht darstellen, weil beim Neutralisiren des Sulfurirungsproduktes des Methylvioletts mit Kalk und Eindampfen der Lösung eine Zersetzung des Farbstoffs stattfindet. Dieser Uebelstand wird dadurch vermieden, dass auf die Trennung der überschüssigen Schwefelsäure von der Sulfosäure des Methylvioletts verzichtet wird. Es geschieht dieses durch Neutralisation des Sulfurirungsproduktes mit Alkalien, Magnesia, Zinkoxyd etc. Der Farbstoff wird als Paste verwendet.

D. R.-P. Nr. 29943 vom 10. Juli 1883 (Zusatz zum Patent Nr. 26016). — Badische Anilin- und Sodafabrik. — Neuerung in dem unter Patent Nr. 26016 geschützten Verfahren zur Darstellung von violetten Farbstoffen durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd (Phosgen) auf tertiäre aromatische Monamine in Gegenwart von Aluminiumchlorid oder ähnlich wirkenden Kondensationsmitteln.

Bei Anwendung von Chlorzink als Kondensationsmittel verfahren wir zweckmässig folgendermassen:

In 100 kg Dimethylanilin werden 18 bis 20 kg Chlorkohlenoxyd bei 20° C. eingeleitet, und nach 24stündigem Stehen fernere 50 kg Dimethylanilin und 30 kg gepulvertes Chlorzink eingetragen.

Dann wird unter beständigem Rühren bei 40 bis 50° C. Chlorkohlenoxyd bis zur Gewichtszunahme von 20 kg eingeleitet und die Reaktion durch sechsstündiges Erwärmen auf 50° C. zu Ende geführt.

Aus der erhaltenen Farbstoffschmelze wird in bekannter Weise durch Uebersättigen mit Natronlauge und Destillation mit Wasserdampf die Farbstoffbase abgeschieden und solche zweckmässig in ihr Sulfat umgewandelt.

Aus der heissen Lösung des letzteren kann man durch Zusatz von Kochsalz das schön krystallisirende Chlorhydrat des Methylvioletts abscheiden.

In derselben Weise verfährt man bei der Darstellung der entsprechenden violetten Farbstoffe aus Diäthylanilin und Methyläthylanilin.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von violetten Farbstoffen durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd (Phosgen) in Gegenwart von Chlorzink auf Dimethylanilin, Methyläthylanilin und Diäthylanilin.

D. R.-P. Nr. 29960 vom 21. März 1884 ab; Zusatz zu P. R. Nr. 28318 vom 14. Februar 1884. (Erloschen.) — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. — Verwendung höher chlorirten oder bromirten Ameisensäuremethyläthers statt des ameisensauren Chlormethyls oder Brommethyls bei dem im Patent Nr. 28318 geschützten Verfahren zur Darstellung blauvioletter Farbstoffe.

Das sogenannte ameisensaure Chlormethyl, welches nach den Angaben von Henry durch Chloriren von Ameisensäuremethyläther dargestellt wird und eine bei ca. 100° siedende Flüssigkeit bildet (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6, 742; Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, S. 186), liefert mit Dimethylanilin oder Diäthylanilin in Gegenwart von Chloraluminium nur geringe Ausbeuten an violetten Farbstoffen.

Wird jedoch der Ameisensäuremethyläther so lange mit Chlor behandelt, dass dadurch eine wesentlich bei 125 bis 130° siedende Flüssigkeit entsteht, so liefert der über 120° siedende Theil, unter den im Hauptpatent angegebenen Bedingungen mit Chloraluminium und den genannten Basen zusammengebracht, eine reichliche Menge von blauvioletten Farbstoffen. Auch der aus Chlorkohlenoxyd und Methylalkohol gebildete Chlorameisensäuremethyläther geht bei der Behandlung mit Chlor in eine wesentlich

bei 125 bis 130° siedende Flüssigkeit über, welche unter denselben Bedingungen wie der aus Ameisensäuremethyläther dargestellte, oben erwähnte gechlorte Aether zur Darstellung von blauvioletten Farbstoffen dienen kann.

Das Verfahren zur Darstellung der Farbstoffe aus diesen beiden gechlorten, über 120° siedenden Aethern und die näheren Gewichtsverhältnisse sind dieselben, welche bereits in dem Hauptpatent für das ameisensaure Chlormethyl angegeben sind.

Das Dimethylanilin oder Diäthylanilin kann auch durch Methyläthylanilin, das Chlor auch durch Brom ersetzt werden.

D. R.-P. Nr. 29962 vom 1. Juni 1884 ab. Zusatz zum Patent Nr. 27789 vom 18. December 1883. — Badische Anilin- und Sodafabrik. — Verwendung von chlorirten Chlorameisensäureäthern statt des Chlorkohlenoxyds bei dem im Patent Nr. 27789 geschützten Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen.

Patentanspruch: Anwendung der durch Chloriren der Chlorameisensäure-Methyl-, -Aethyl-, -Isobutyl- und -Amyläther erhaltenen Chlorkohlenoxydderivate an Stelle des Chlorkohlenoxyds (oder ähnlich wirkender Ersatzmittel des Phosphorchlorürs) in dem durch das Hauptpatent Nr. 27789 geschützten Verfahren.

D. R.-P. Nr. 29964 vom 13. Juni 1884 ab. — Direktion des Vereins chemischer Fabriken in Mannheim. — Verfahren zur Darstellung hexalkylirter Leukaniline durch Einwirkung von Ameisensäure, deren Salzen und Aethern auf tertiäre aromatische Aminbasen bei Gegenwart von Kondensationsmitteln.

Ueber den Inhalt dieses Patentes vergl. Bd. I, S. 424.

D. R.-P. Nr. 30357 vom 21. Februar 1884. (Erloschen.) — Dr. Emil Erlenmeyer. — Verfahren zur Darstellung rother, violetter und blauer Farbstoffe der Rosanilinreihe durch Oxydation gewisser Kombinationen von methylirten Aminen mit primären, sekundären und tertiären aromatischen Aminen.

Ueber den Inhalt dieses Patentes vergl. S. 398.

D. R.-P. Nr. 31321 vom 21. August 1884; theilweise abhängig vom Patent Nr. 27789. (Erloschen.) — Ewer und Pick in Berlin. — Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Kondensation von tetraalkylirten Diamidobenzophenonen mit Phenolen und zur Umwandlung dieser Farbstoffe in rein basische.

Nach diesem Verfahren sollen durch Kondensation von alkylirten Diamidobenzophenonchloriden mit Phenolen Farbstoffe hergestellt werden, welche sich sowohl in Alkalien, wie in Säuren lösen. Aus denselben sollen durch Erhitzen mit Ammoniak, α-Naphtylamin und Anilin rein basische Farbstoffe gebildet werden.

D. R.-P. Nr. 31509 vom 24. April 1884. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. Elberfeld. — Neuerungen im Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren violetter Farbstoffe.

A. Allgemeiner Theil.

Die violetten Sulfosäuren, welche nach dem Patent Nr. 2096 durch direkte Sulfonirung der benzylirten Violette des Handels erhalten werden, bieten nicht nur bezüglich ihrer ergiebigen Herstellung mannigfache, hauptsächlich auf der zerstörenden Wirkung der rauchenden Schwefelsäure bei höherer Temperatur beruhende Schwierigkeiten, sondern lassen auch hinsichtlich ihrer färbenden Eigenschaften manches zu wünschen übrig. Wir haben gefunden, dass diese Uebelstände beim Einschlagen folgender zwei bis jetzt noch nicht betretenen Wege vermieden werden.

Wir reduciren entweder das gewöhnliche Methylviolett des Handels, stellen die Benzylderivate der entstandenen Leukobase dar, die wir sodann sulfoniren und endlich durch Oxydation in Farbstoffsulfosäuren umwandeln, oder wir reduciren die benzylirten Violette des Handels, führen ihre Leukobasen in Sulfosäuren über und diese hinwiederum in Farbstoffsulfosäuren durch Oxydation.

Da die einzelnen hier aufgeführten Processe durchaus glatt verlaufen, insbesondere die Sulfonirung der Leukobasen, welche sich gegen die zerstörende Wirkung chemischer Agentien und höhere Temperatur bedeutend unempfindlicher erwiesen haben als die entsprechenden Farbbasen, sich schon in der Kälte ohne Nebenreaktionen vollzieht, da es ferner mit Leichtigkeit gelingt, in das Pentamethylleukanilin eine oder mehrere Benzylgruppen einzuführen, was die Herstellung von Mono-, Di- u. s. w. -sulfosäuren ermöglicht, da endlich die durch Oxydation der genannten Sulfosäuren erhaltenen schön blauvioletten Farbstoffe in ihren tinktoriellen Eigenschaften vollkommen befriedigen, so ist hiermit ein technisch werthvolles neues Verfahren, zu den Sulfosäuren der benzylirten Abkömmlinge des Methylvioletts zu gelangen, gegeben.

B. Specieller Theil.

1. Reduktion. Die Reduktion der gewöhnlichen und benzylirten Violette geschieht nach bekannten Methoden in gleicher Weise: z. B. 10 kg Farbstoff werden in 40 kg 50procentiger Essigsäure gelöst, die Lösung auf 40° C. erwärmt und allmählich unter Umrühren mit 1 kg Zinkstaub versetzt, wodurch die violette Farbe vollständig verschwindet. Die Lösung der so erhaltenen Leukobase wird filtrirt, mit 200 Liter Wasser verdünnt und mit 15 kg kalcinirter Soda versetzt, wodurch die Base ausfällt. Sie wird zur Reinigung in verdünnter Salzsäure gelöst, filtrirt und mit Natronlauge oder Ammoniak wieder gefällt. Wurde gewöhnliches Methylviolett zur Reduktion

benutzt, so kann die entstandene Leukobase im Wesentlichen als Pentamethylparaleukanilin:

$$\begin{matrix} \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} NC_6H_4 \\ \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} NC_6H_4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_4N \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\right. \\ H \end{matrix}$$

betrachtet werden.

2. Benzylirung. Die Benzylirung des Pentamethylleukanilins geschieht z. B. wie folgt:

10 kg trockene Leukobase werden in einem mit Rührwerk versehenen Autoklaven mit $3^1/_2$, 7 oder $10^1/_2$ kg Benzylchlorid, je nachdem man eine, zwei oder drei Benzylgruppen einzuführen beabsichtigt, und der äquivalenten Menge Natronhydrat, also 1,1, 2,2 oder 3,3 kg, welche zuvor in der fünffachen Menge Wasser gelöst sind, im Oelbade einige Stunden auf einer Temperatur von 120 bis 150° C. erhalten. Hierbei tritt im Falle der Anwendung mehrerer Moleküle Benzylchlorid die Benzylgruppe sowohl an Stelle des Wasserstoffs der Amidogruppe, als auch an Stelle von Methylgruppen, die sich abspalten. Das Reaktionsprodukt wird zur Reinigung mehrere Stunden mit Wasserdämpfen behandelt, oder auch mit verdünnter Salzsäure gelöst, filtrirt, mit Ammoniak gefällt und getrocknet.

3. Sulfonirung. Die Sulfonirung der so auf verschiedenen Wegen erhaltenen, benzylirten Leukobasen kann nach bekannten Sulfonirungsmethoden, z. B. unter Anwendung von 66procentiger Schwefelsäure in der Wärme oder von rauchender Schwefelsäure in der Kälte, bewerkstelligt werden, wobei keinerlei Zerstörung stattfindet.

Wir lösen z. B. 10 kg trockene Base in 30 kg 66procentiger Schwefelsäure, fügen unter starker Kühlung allmählich so viel rauchende Schwefelsäure zu, bis spurenweise freies Anhydrid auftritt; damit ist die Sulfonirung beendigt. Die weitere Aufarbeitung der Sulfosäuren geschieht nach den in der Technik üblichen Methoden. Je nach der Anzahl der in den Leukobasen enthaltenen Benzylgruppen entstehen Mono-, Di- u. s. w. -sulfosäuren von zum Theil charakteristischen Eigenschaften. Die Monosulfosäure, durch Reduktion (?) von benzylirtem Violett 5 B des Handels leicht rein zu erhalten, ist eine schwache Säure und zeigt einen noch halb basischen Charakter. Essigsäure macht aus ihrem schwer löslichen Natronsalz, das aus kochendem Wasser in silberglänzenden Blättchen krystallisirt, die ebenfalls in Wasser schwer lösliche Sulfosäure frei. Leicht löslich dagegen ist dieselbe in verdünnten Mineralsäuren. Die Sulfosäuren der mehrere Benzylgruppen enthaltenden Leukobasen sind zum Theil auch noch schwer löslich in Wasser, bilden jedoch leicht lösliche Alkali- und Kalksalze. Im Gegensatz zur Monosulfosäure werden die Lösungen ihrer Salze durch verdünnte Mineralsäuren grösstentheils gefällt; der basische Charakter ist also in ihnen zurückgetreten.

4. Oxydation. Die Oxydation der nach 3. erhaltenen Sulfosäuren wird nach bekannten Methoden mit Bleisuperoxyd, Braunstein oder ähnlich wirkenden Oxydationsmitteln in saurer oder alkalischer Lösung bewerkstelligt. Sie werden als Kalk- oder Natronsalze in den Handel gebracht. Die Farbstoffmonosulfosäure unterscheidet sich von der Leukomonosulfosäure wesentlich durch Leichtlöslichkeit ihrer Salze in Wasser und geringere Löslichkeit der freien Sulfosäure in verdünnten Mineralsäuren. Die Sulfosäuren der mehrfach benzylirten Farbstoffe jedoch sind auch in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich. Sämmtliche nach unserem Verfahren

gewonnenen Farbstoffsulfosäuren gestatten die Anwendung saurer Mordants, wie Schwefelsäure, beim Färben. Die Nüancen derselben sind um so blauer, je mehr Benzylgruppen sie enthalten.

5. Anwendung auf andere Farbstoffe. Wir haben ferner gefunden, dass ausser dem gewöhnlichen Methylviolett des Handels noch folgende violette Farbstoffe als Ausgangsmaterial benutzt werden können, um zu benzylirten Leukobasen zu gelangen, die sich leicht sulfoniren und in technisch werthvolle violette Farbstoffsulfosäuren überführen lassen. Es sind dies das Violett 5 B W des Handels, das auf Grund seiner technischen Darstellung, nämlich Aethylirung, beziehungsweise Methylirung von Violett 1 B, als Hexamethylrosanilinsalz oder Monoäthylpentamethylrosanilinsalz aufzufassen ist; ferner das Violett 5 R des Handels, welches auf Grund seiner technischen Darstellung, nämlich unvollständige Methylirung, beziehungsweise Aethylirung von Fuchsin, wesentlich als ein Gemenge von Tri- und Tetramethylrosanilinsalzen oder Tri- und Tetraäthylrosanilinsalzen betrachtet werden kann, und endlich die Methyläthylviolette und Aethylviolette, wie sie z. B. nach Patent Nr. 26016 oder auch nach der alten Hofmann'schen Methode erhalten werden können. Wir haben gefunden, dass nicht nur die Reduktion der genannten Farbstoffe in derselben Weise gelingt, wie beim gewöhnlichen Methylviolett des Handels, sondern dass auch die Einführung von Benzylgruppen an Stelle und unter Abspaltung von Methyl-, beziehungsweise Aethylgruppen der gebildeten Leukobasen mit Leichtigkeit vor sich geht.

Wir haben weiterhin versucht, von Fuchsin, beziehungsweise Rosanilin oder auch direkt von dem als Nebenprodukt der Fuchsinfabrikation in den Fuchsinmutterlaugen vorkommenden Leukanilin ausgehend, durch Methylirung und Aethylirung des auf dem einen oder anderen Wege gewonnenen Leukanilins und daran sich anschliessende Benzylirung, Sulfonirung und Oxydation zu ähnlichen violetten Farbstoffsulfosäuren zu gelangen. Wir haben auf diesem Wege technisch brauchbare Resultate erhalten. Die so entstandenen violetten Farbstoffsulfosäuren besitzen dieselben Eigenschaften wie die aus den verschiedenen Violetts dargestellten. Bei allen den genannten Leukobasen, die wir zur Herstellung von Säureviolette verwenden, ist der Gehalt von einer oder mehreren Benzylgruppen ein wesentliches Erforderniss, denn diese sind nicht nur als die Träger der Sulfogruppen zu betrachten, sondern bedingen wahrscheinlich auch die werthvollen tinktoriellen Eigenschaften. Die weitere Verarbeitung der soeben aufgeführten Farbstoffe und Basen geschieht in der obigen Weise.

Patentanspruch: 1. Verfahren zur Herstellung der Sulfosäuren von Leukobasen, die erhalten werden, indem man in die durch Reduktion sämmtlicher nicht benzylirter Violetts des Handels, welche als Methyl-, Aethyl- und Methyläthylsubstitutionsprodukte des Pararosanilins aufzufassen sind, gewonnenen Leukobasen durch Behandlung mit Benzylchlorid eine oder mehrere Benzylgruppen einführt und die resultirenden benzylirten Basen nach bekannten Methoden sulfonirt.

2. Verfahren zur Herstellung der Sulfosäuren von Leukobasen, die erhalten werden, indem man die durch Reduktion der Benzylviolette des Handels gewonnenen Leukobasen nach bekannten Methoden sulfonirt.

3. Verfahren der Herstellung der Sulfosäuren von Leukobasen, die erhalten werden, indem man in Leukanilin neben Methyl- und Aethylgruppen eine oder mehrere Benzylgruppen einführt und die resultirenden benzylirten Basen nach bekannten Methoden sulfonirt.

4. Die Umwandlung der nach 1., 2. und 3. erhaltenen Leukosulfosäuren in Farbstoffsulfosäuren durch Oxydation.

D. R.-P. Nr. 32829 vom 4. März 1885. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld. (Erloschen.) — Verfahren zur Darstellung violetter und blauer Rosaniline durch Einwirkung von Perchlormethylmerkaptan auf tertiäre Amine.

Das Perchlormethylmerkaptan, CCl_4S, das Einwirkungsprodukt von Chlor auf Schwefelkohlenstoff, wirkt bei mässiger Wärme auf tertiäre aromatische Amine unter Bildung blauer oder violetter Farbstoffe der Rosanilinreihe ein. Aus 1 Mol. Perchlormethylmerkaptan und 3 Mol. Dimethylanilin entsteht z. B. das salzsaure Hexamethylpararosanilin, das in schönen Krystallen zu erhalten ist. Aus 1 Mol. Perchlormethylmerkaptan und 3 Mol. Methyldiphenylamin entsteht das salzsaure Trimethyltriphenylpararosanilin, das, in Alkohol mit rein blauer Farbe löslich, nach üblichen Methoden wasserlöslich gemacht werden kann.

Ausser diesen symmetrisch substituirten Derivaten lassen sich durch Kombination mehrerer Amine in der Reaktion auch unsymmetrische Reaktionsprodukte erzeugen. Es entsteht z. B. aus 2 Mol. Dimethylanilin und 1 Mol. Methyldiphenylamin das salzsaure Pentamethylphenylpararosanilin. Die vorliegenden Beispiele mögen als Repräsentanten der allgemeinen Reaktion gelten. Die Farbstoffbildung tritt ebenfalls ein bei Anwendung folgender Amine: Methyläthylanilin, Diäthylanilin, Diamylanilin, Dibenzylanilin, Methylbenzylanilin, Aethylbenzylanilin, Dimethylorthotoluidin, Diäthylorthotoluidin, Dimethylalphanaphtylamin, Diäthylalphanaphtylamin.

Das Arbeitsverfahren ist, erläutert an zwei Beispielen, folgendes:

1. 25 Thle. Dimethylanilin werden mit 8 Thln. kohlensaurem Kalk, der zur Bindung der in der Reaktion entstehenden Salzsäure zugesetzt wird, im Wasserbade in einem mit Rührwerk versehenen Kessel zusammengerührt und zunächst unter äusserer Abkühlung bei beständigem Rühren 11 Thle. Perchlormethylmerkaptan zugegeben.

Die Temperatur wird nun allmählich innerhalb 24 Stunden auf 80° C. gesteigert, nach welcher Zeit eine kupferglänzende Schmelze resultirt, die an Wasser das krystallisirende Violett abgiebt. Der Ueberschuss von Dimethylanilin wird nach Zusatz von Alkali mit Wasserdampf abgetrieben und die zurückbleibende Farbbase in das Sulfat, Hydrochlorat oder Oxalat verwandelt.

2. 5,6 Thle. Perchlormethylmerkaptan werden in ein Gemisch von 6,7 Thln. Dimethylanilin, 5,5 Thln. Methyldiphenylamin und 5 Thln. kohlensaurem Kalk eingetragen unter denselben äusseren Bedingungen, wie unter 1. beschrieben. Aus der Schmelze isolirt man ein sehr blaues Violett. Da die Reaktion bei anderen Komponenten bald grössere, bald geringere Wärme gebraucht, so können die in obigen Beispielen gegebenen Temperatur- und Mengenverhältnisse in weiteren Grenzen variirt werden.

D. R.-P. Nr. 34463 vom 24. Juli 1884. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. — Verfahren zur Darstellung violetter und blauer Farbstoffe der Rosanilingruppe.

Unser Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Rosanilingruppe gründet sich auf die von E. und O. Fischer[1]) gemachte Beobachtung, dass Benzoylchlorid mit Dimethylanilin in Gegenwart eines kondensirend wirkenden Agens unter Bildung von Bittermandelölgrün reagirt.

Vermuthlich verläuft dieser Process in zwei Phasen:

1. $C_6H_5—COCl + C_6H_5—N(CH_3)_2 = C_6H_5—CO—C_6H_4—N(CH_3)_2 + HCl$
(Benzoylchlorid) (Dimethylanilin) (Dimethylamidobenzophenon)

2. $CO\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases} + C_6H_4.N(CH_3)_2 + HCl$
(Dimethylamidobenzophenon) (Dimethylanilin)

$= C\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2Cl\end{cases} + H_2O.$
(Bittermandelölgrün)

In analoger Weise werden Farbstoffe der Rosanilingruppe erhalten, wenn tertiär alkylirte Amidoderivate des Benzoylchlorids

$CO\begin{cases}C_6H_4.N(Alk)_2\\Cl\end{cases}$

oder ähnliche Chloride in Gegenwart kondensirender Agentien auf tertiäre aromatische Amine einwirken. Handelt es sich um die Darstellung einer Rosanilinverbindung, welche nur Reste desselben tertiären Amines erhält, so lassen wir Chlorkohlenoxyd auf das mit einem Kondensationsmittel versetzte tertiäre Amin einwirken. Dabei reagirt in Folge der Mitwirkung des Kondensationsmittels das anfänglich gebildete Säurechlorid mit dem im Ueberschuss angewendeten tertiären Amin unter Bildung der betreffenden Rosanilinverbindung. Wir erhalten z. B. durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Methyldiphenylamin, das mit einem Kondensationsmittel versetzt ist, das salzsaure Trimethyltriphenylrosanilin:

$C\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)(C_6H_5)\\C_6H_4.N(CH_3)(C_6H_5)\\C_6H_4.N(CH_3)(C_6H_5)Cl\end{cases}$

Handelt es sich jedoch um die Darstellung einer Rosanilinverbindung, welche Reste zweier verschiedener tertiärer Amine enthält, so lassen wir zunächst Chlorkohlenoxyd auf eines der betreffenden Amine in der Weise einwirken, dass die Reaktion nicht über die Bildung des Säurechlorids hinausgeht; dies kann erreicht werden durch Weglassung von Kondensationsmitteln oder durch Anwendung eines nur ganz gelinde kondensirend wirkenden Agens. Wir behandeln dann das Produkt (Säurechlorid, salzsaures Salz des Amines und überschüssiges Amin) mit verdünnter Natronlauge und fällen aus der vom Amin getrennten wässerigen Lösung die gebildete Säure mit Salzsäure.

Wir führen die abgeschiedene, getrocknete Säure durch gelindes Erwärmen mit Phosphorpentachlorid oder einem ähnlich wirkenden Chlorid (Bromid) in das entsprechende Säurechlorid (-bromid) über und versetzen es darauf mit dem zweiten Amin und einem Kondensationsmittel. Die in den

---

[1]) Ber. (1879) 12, 797.

meisten Fällen freiwillig eintretende Reaktion wird durch Erwärmung des Gemenges zu Ende geführt. Wir stellen z. B. das salzsaure Tetramethyldiphenylrosanilin:

$$C\begin{cases} C_6H_4.N(CH_3)(C_6H_5) \\ C_6H_4.N(CH_3)(C_6H_5), \\ C_6H_4.N(CH_3)_2Cl \end{cases}$$

dar, indem wir in überschüssiges Dimethylanilin Chlorkohlenoxyd einleiten, das Produkt mit verdünnter Natronlauge schütteln, die wässerige Lösung mit Salzsäure übersättigen, die gefällte und getrocknete Dimethylamidobenzoësäure mit Phosphorpentachlorid (1 Mol.) erwärmen und das Gemenge von Dimethylamidobenzoylchlorid und Phosphoroxychlorid mit überschüssigem Methyldiphenylamin und Aluminiumchlorid gelinde erhitzen:

$$CO\begin{cases} Cl \\ C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{cases} + \begin{matrix} C_6H_5.N(CH_3)(C_6H_5) \\ C_6H_5.N(CH_3)(C_6H_5) \end{matrix}$$

(Dimethylamidobenzoylchlorid) (2 Mol. Methyldiphenylamin)

$$= H_2O + C\begin{cases} C_6H_4.N(CH_3)(C_6H_5) \\ C_6H_4.N(CH_3)(C_6H_5). \\ C_6H_4.N(CH_3)_2Cl \end{cases}$$

Die drei Hauptrepräsentanten der nach den oben geschilderten Methoden darstellbaren Farbstoffe sind:

$$C\begin{cases} C_6H_4.N(CH_3)(C_6H_5) \\ C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_6H_4.N(CH_3)_2Cl \end{cases}$$

(Salzsaures Pentamethyl-monophenylrosanilin)

$$C\begin{cases} C_6H_4.N(CH_3)(C_6H_5) \\ C_6H_4.N(CH_3)(C_6H_5) \\ C_6H_4.N(CH_3)_2Cl \end{cases}$$

(Salzsaures Tetramethyl-diphenylrosanilin)

$$C\begin{cases} C_6H_4.N(CH_3)(C_6H_5) \\ C_6H_4.N(CH_3)(C_6H_5) \\ C_6H_4.N(CH_3)(C_6H_5)Cl \end{cases}$$

(Salzsaures Trimethyl-triphenylrosanilin)

Wir geben im Nachfolgenden eine eingehende Beschreibung der technischen Gewinnung und der Eigenschaften dieser drei Farbstoffe. Die Darstellung derjenigen Verbindungen, welche an Stelle von Methyl andere Alkyle oder an Stelle von Phenyl Reste des Toluols etc. enthalten, geschieht in ganz analoger Weise, und es würde eine diesbezügliche Schilderung im Allgemeinen nur zu Wiederholungen führen.

Aus denjenigen von diesen Farbstoffen, welche in Wasser nur schwer oder nicht löslich sind, werden durch Ueberführung in Sulfosäuren und Umwandlung derselben in Alkalisalze Verbindungen dargestellt, welche in Wasser leicht löslich sind.

I. Salzsaures Pentamethyl-monophenylrosanilin.

In einem für Heizung und Kühlung eingerichteten Gefäss werden (in kleineren Portionen) 5 kg Methylphenylamidobenzoësäure [1]) und 4,6 kg Phosphorpentachlorid gelinde erwärmt. Die Mischung verflüssigt sich unter Salzsäureentwickelung und man erhält eine grünliche Flüssigkeit. Diese wird mit 15 kg Dimethylanilin und 5 kg Aluminiumchlorid vermischt und darauf das Gemenge einige Stunden lang bis zur Beendigung der Farbstoffbildung erwärmt. Die kupferglänzende Schmelze wird darauf in Wasser gelöst und aus der Lösung der Farbstoff durch Kochsalz gefällt. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit wird der Ueberschuss des angewendeten Dimethylanilins durch Versetzen mit Kalk und Destillation mit Wasserdampf wiedergewonnen. Der Farbstoff bildet nach dem Trocknen eine spröde, metallglänzende Masse. Er löst sich ziemlich leicht in warmem Wasser, namentlich wenn dieses mit ein wenig Salzsäure versetzt wird. Seine wässerige Lösung nimmt bei weiterem Zusatz von Salzsäure zunächst eine grünliche, dann eine gelbbraune Farbe an. Das salzsaure Pentamethyl-monophenylrosanilin ist ein blauvioletter Farbstoff von ausgezeichnet reiner Nüance. Die damit gefärbte Seide, Baumwolle oder Wolle zeigt besonders auch bei künstlichem Licht eine sehr reine Nüance. Im Vergleich zu anderen Farbstoffen von ähnlicher Nüance ist das salzsaure Pentamethylphenylrosanilin ein verhältnissmässig waschechter Farbstoff.

II. Salzsaures Tetramethyl-diphenylrosanilin.

Es werden 5 kg Dimethylamidobenzoësäure [2]) mittelst 4,9 kg Phosphorpentachlorid in Dimethylamidobenzoylchlorid übergeführt, und das Produkt wird mit 15 kg Methyldiphenylamin und 5 kg Aluminiumchlorid vermischt. Darauf wird im Wasserbade erwärmt und nach Beendigung der Reaktion die breiige Masse nach Zusatz von wenig Natronlauge durch Destillation mit Wasserdampf vom überschüssigen Methyldiphenylamin befreit; der Farbstoff wird dann in viel heissem, mit etwas Salzsäure versetztem Wasser gelöst und durch Versetzen der heiss filtrirten Lösung mit Kochsalz gefällt. Nach dem Trocknen bildet er eine spröde, kupferglänzende Masse. In heissem Wasser, dem etwas Salzsäure zugefügt ist, löst er sich mit intensiv blauvioletter Farbe, und diese Lösung erstarrt beim Erkalten gelatinös. Das salzsaure Tetramethyldiphenylrosanilin färbt ein prachtvolles Blauviolett von sehr reiner Nüance und besitzt namentlich den Vortheil, dass die auf Baumwolle erzeugte Färbung weder beim Waschen noch Seifen eine Aenderung erfährt.

III. Salzsaures Trimethyl-triphenylrosanilin.

Man erhält diesen Farbstoff, indem man 5 kg Methylphenylamidobenzoësäure mit 4,6 kg Phosphorpentachlorid behandelt, das Produkt dann mit 16 kg Methyldiphenylamin und 5 kg Aluminiumchlorid erwärmt, das überschüssige Methyldiphenylamin mit Wasserdampf abtreibt, die hinterbleibende kupferglänzende Masse pulverisirt und wiederholt mit verdünnter Salzsäure auszieht.

---

1) Ber. (1881) **14**, 2180. — 2) Ber. (1876) **9**, 400.

Es kann auch in folgender Weise dargestellt werden: 5 kg Methyldiphenylamin werden mit 1,25 kg Aluminiumchlorid versetzt, und es wird dann in die Mischung Chlorkohlenoxyd eingeleitet, bis die Gewichtszunahme 0,5 kg beträgt. Nach mehrtägigem Stehen wird das überschüssige Methyldiphenylamin abdestillirt, der Rückstand nach dem Erkalten gepulvert und mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Der Farbstoff löst sich nur sehr schwer in Wasser, leicht dagegen in Alkohol mit blauer Farbe. Durch Behandlung mit Schwefelsäure und Umwandlung der gebildeten Sulfosäure in das Natriumsalz wird er in ein in Wasser leicht lösliches Produkt übergeführt. Dieses Salz ist ein sehr werthvoller Farbstoff, namentlich deshalb, weil die damit erzeugten Färbungen auch bei künstlichem Licht ausserordentlich rein erscheinen und der Farbstoff in dieser Beziehung die bis jetzt bekannten ähnlichen Farbstoffe weit übertrifft.

Patentanspruch: Darstellung violetter und blauer Farbstoffe durch Kondensation der tertiären Methyl-, Aethyl-, Butyl-, Amyl- und Benzylderivate von Anilin, o-Toluidin, o-Anisidin, α-Naphtylamin, Diphenylamin, α-Dinaphtylamin, Phenyl-α-naphtylamin, Phenyl-β-naphtylamin und m-Phenylendiamin mit den aus diesen tertiären Aminen bei Einwirkung von Chlorkohlenoxyd durch Austausch von einem Wasserstoffatom gegen COCl hervorgehenden Säurechloriden in Gegenwart von kondensirenden Agentien: Chlorzink, Aluminiumchlorid, Eisenchlorid, Chlorkohlenoxyd und Halogen- oder Oxyhalogenverbindungen des Phosphors. Ausgenommen sind die Farbstoffe, welche durch Kondensation von Dimethylamidobenzoylchlorid mit Dimethylanilin, von Methyläthylamidobenzoylchlorid mit Methyläthylanilin und von Dimethylamidobenzoylchlorid mit Diäthylanilin entstehen.

D. R.-P. Nr. 34607 vom 9. April 1884. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. — Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Rosanilingruppe durch Einwirkung von Perchlorameisensäuremethyläther auf tertiäre aromatische Amine bei Gegenwart kondensirender Agentien.

Lässt man Perchlorameisensäuremethyläther, $C.ClO.OCCl_3$, in Gegenwart kondensirender Agentien auf tertiäre aromatische Amine einwirken, so entstehen Farbstoffe der Rosanilinreihe.

Bei Anwendung der tertiären Methyl-, Aethyl-, Isobutyl-, Amyl- und Benzylderivate von Anilin, Orthotoluidin, Alphanaphtylamin, Betanaphtylamin, Metaphenylendiamin, Orthoanisidin, Diphenylamin, Phenylalphanaphtylamin und Alphadinaphtylamin erhält man violette bis blaue Farbstoffe; beispielsweise liefert Dimethylanilin Hexamethylviolett, Methyldiphenylamin einen sehr schönen blauen Farbstoff, dessen Basis das Triphenyltrimethylrosanilin ist.

Zur näheren Charakterisirung unserer neuen Methode der Darstellung von Farbstoffen der Rosanilinreihe beschreiben wir in Folgendem das Verfahren zur Herstellung von Hexamethylviolett.

In einem für Abkühlung und Heizung eingerichteten Gefässe werden 25 kg Dimethylanilin mit 5,5 kg Perchlorameisensäuremethyläther gemischt; in diese Mischung werden allmählich 12 kg Chlorzink eingetragen. Nach einiger Zeit wird die krystallinisch erstarrte Masse mit kaltem Wasser vom

Chlorzink befreit und der Rückstand mit überschüssigem Alkali behandelt. Die abgeschiedene Farbstoffbase wird nach dem Waschen mit Wasser in Salzsäure gelöst; schliesslich wird aus der filtrirten Lösung der Farbstoff mit Kochsalz gefällt.

Die anderen, den oben aufgeführten Aminen entsprechenden Farbstoffe werden in ganz ähnlicher Weise gewonnen.

Patentanspruch: Darstellung violetter und blauer Farbstoffe der Rosanilinreihe durch Einwirkung von Perchlorameisensäuremethyläther auf die in der Beschreibung näher bezeichneten tertiären aromatischen Amine in Gegenwart von Kondensationsmitteln.

D. R.-P. Nr. 36818 vom 29. December 1885 (2. Zusatz zum Patent Nr. 27789). — Badische Anilin- und Sodafabrik. — Verwendung von Thiodiphenylamin und dessen Methyl- und Aethylderivaten bei dem im Patent Nr. 27789 geschützten Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen.

Der Inhalt des Verfahrens, welches technisch wohl kaum Anwendung finden dürfte, geht aus dem Patentanspruch hervor:

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von blauen und blaugrünen Farbstoffen der Rosanilinreihe durch Kondensation von Tetramethyldiamidobenzophenon, beziehungsweise Tetraäthyldiamidobenzophenon mit Thiodiphenylamin und dessen Methyl- und Aethylderivaten nach den durch Patentanspruch 1 des Hauptpatentes Nr. 27789 geschützten Methoden.

D. R.-P. Nr. 37067 vom 10. December 1885. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co., Elberfeld. — Verfahren zur Herstellung blaugrüner Farbstoffe und zwar Sulfosäuren benzylirter Pseudorosaniline.

Seit geraumer Zeit machte sich bei den Färbern das Bedürfniss nach Farbstoffen geltend, welche einen geeigneten Ersatz für die verhältnissmässig theuren Indigopräparate zu bilden im Stande wären. Die zur Ausfüllung dieser Lücke bereits auf den Markt gebrachten und theilweise nicht ungünstig aufgenommenen Produkte, unter denen namentlich das Säuregrün oder Lichtgrün S des Handels hervorzuheben ist, erfüllten ihren Zweck nur unvollkommen, theils wegen ungeeigneter Nüance, theils wegen zu geringer Echtheit. Es ist uns nun gelungen, einige bisher noch nicht bekannte Farbstoffabkömmlinge der in der Literatur mit dem Namen „Pseudoleukanilin" bezeichneten Leukobase aufzufinden, welche durch ihre Eigenschaften dem oben besprochenen Bedürfniss entgegenkommen. Das Ausgangsmaterial zur Herstellung derselben bilden die durch Kondensation von Metanitrobenzaldehyd mit alkylirten Anilinen entstehenden Nitroleukobasen und weiter die aus diesen durch Reduktion erhaltenen Amidoleukobasen, deren Darstellung die Chemiker E. und O. Fischer zuerst kennen gelehrt haben. Dieselben [1]) beschreiben zunächst das durch Kondensation von Metanitrobenzaldehyd mit Dimethylanilin entstehende Metanitrotetramethyldiamidotriphenylmethan, welches sie durch Reduktion in die entsprechende Triamidoverbindung überführen. Später wird diese Reaktion von O. Fischer und J. Ziegler durch

[1]) Ber. (1879) 12, 802.

Anwendung von Anilin statt Dimethylanilin modificirt und dem so erhaltenen isomeren Leukanilin der Name „Pseudoleukanilin" beigelegt [1]).

Als technisch brauchbares Material zur Darstellung von Farbstoffen haben sich erwiesen die Kondensationsprodukte von Metanitrobenzaldehyd mit Dimethylanilin, Diäthylanilin, Monomethylanilin, Monoäthylanilin und die aus ihnen durch Reduktion erhaltenen Amidobasen, als welche sich ergeben: Tetramethyl-, Tetraäthyl-, Diäthyl- und Dimethylpseudoleukanilin. Als ferner geeignet haben sich bewährt die Kondensationsprodukte von 1 Mol. Metanitrobenzaldehyd mit einem Gemisch von je 1 Mol. Mono- und Diäthylanilin, sowie mit einem Gemisch von je 1 Mol. Mono- und Dimethylanilin und die aus ihnen durch Reduktion erhaltenen Amidobasen, als welche Triäthyl- und Trimethylpseudoleukanilin resultiren. Unser specielles Verfahren ist folgendes:

In die erwähnten Amidobasen führen wir Benzylgruppen ein, wandeln die benzylirten Basen in Sulfosäuren um und diese in Farbstoffsulfosäuren durch Oxydation. So erhalten wir grüne Farbstoffe von ausgesprochen blaustichiger Nüance, welche durch die Leichtigkeit, mit der sie Wolle in saurem Bade, auch in Mischung mit anderen Farbstoffen egal färben und durch ihre grosse Waschechtheit sich in besonderem Maasse auszeichnen. Allgemein sind bei diesen Farbstoffen die Benzylgruppen die Träger der Sulfogruppen; sie sind es auch, welche den Gesammtcharakter der entstehenden Farbstoffe wesentlich bedingen. Denn sie ermöglichen nicht nur die leichte und glatte Sulfonirung der Leukobasen, sondern sie sind ausschlaggebend für die Eigenschaften der fertigen Produkte, z. B. deren Löslichkeit, welche in demselben Maasse zunimmt, wie die Anzahl der vorhandenen Benzyl- und und somit der Sulfogruppen.

Als Endprodukte der in Vorstehendem kurz skizzirten Processe werden die Sulfosäuren von Tetramethyldibenzyl-, Trimethyltribenzyl-, Dimethyltetrabenzyl-, Tetraäthyldibenzyl-, Triäthyltribenzyl-, Diäthyltetrabenzylpseudorosanilin erhalten, deren Darstellungsweise und Eigenschaften in Folgendem näher beschrieben werden sollen.

Da das Verfahren bei sämmtlichen das gleiche ist, so soll dasselbe durch ein gemeinsames Beispiel erläutert werden; die Eigenschaften der entstehenden verschiedenen Produkte werden aber detaillirt beschrieben.

Beispiel: Als Beispiel der Verarbeitung diene das aus Metanitrobenzaldehyd und Dimethylanilin entstehende Tetramethylpseudoleukanilin:

$$C\begin{cases} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4N\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} \\ C_6H_4N\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} \\ H \end{cases}$$

welches vermöge seiner Konstitution zwei Benzylgruppen aufzunehmen im Stande ist.

A. Benzylirung.

50 kg Tetramethylpseudoleukanilin werden mit der 2 Mol. Chlorbenzyl auf 1 Mol. Tetramethylpseudoleukanilin entsprechenden Menge Chlorbenzyl und der äquivalenten Menge einer zehnprocentigen Lauge, z. B. Natronlauge, in Autoklaven im Oelbad von ca. 115° C. während vier bis sechs

[1]) Vergl. Ber. (1880) 13, 671.

Stunden erhitzt. Die benzylirte Basis wird zur Entfernung öliger Nebenprodukte längere Zeit mit Wasserdampf behandelt und dann getrocknet. So bildet sie eine in der Kälte spröde, schwach gelblich gefärbte Masse, welche keine Tendenz hat zu krystallisiren und in verdünnten Mineralsäuren schwer löslich ist. Das Benzyliren der übrigen, oben namentlich aufgeführten Tri- und Dialkylpseudoleukaniline und deren weitere Behandlung erfolgt in derselben Weise, nur mit dem Unterschiede, dass entsprechend der Konstitution die theoretisch erforderlichen Mengen Chlorbenzyl und Natronlauge verwendet werden, so dass stets hexaalkylirte Basen resultiren. Bezüglich der Eigenschaften der benzylirten Basen ergiebt sich folgender Unterschied: Die tribenzylirten und tetrabenzylirten Basen sind, gleichviel, ob sie neben Benzyl- auch Aethyl- oder Methylgruppen enthalten, in verdünnten Mineralsäuren gar nicht mehr löslich.

B. Sulfonirung.

50 kg trockenes Dibenzyltetramethylpseudoleukanilin werden allmählich unter guter äusserer Kühlung in 200 kg rauchende Schwefelsäure von 20 bis 28 Proc. Anhydridgehalt eingetragen. Sobald die Lösung vollendet ist, wird noch so lange unter guter äusserer Kühlung rauchende Schwefelsäure hinzugefügt, bis freies Anhydrid vorhanden ist. Damit ist die Sulfonirung beendet. Die Aufarbeitung der Sulfosäure geschieht nach den in der Technik üblichen Methoden. Die freie Sulfosäure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser etwas leichter löslich; in den Lösungen ihres auch in kaltem Wasser ziemlich leicht löslichen Alkalisalzes erzeugen verdünnte Mineralsäuren und Essigsäure in der Kälte Niederschläge der freien Sulfosäure, in der Wärme bringen nur verdünnte Mineralsäuren eine theilweise Fällung hervor, Essigsäure dagegen nicht. Die Sulfosäuren der tribenzylirten Basen, welche als Trisulfosäuren zu betrachten sind, zeigen eine grössere Löslichkeit in Wasser. In den Lösungen ihrer sehr leicht löslichen Alkalisalze bewirken nur verdünnte Mineralsäuren eine theilweise Fällung, Essigsäure überhaupt nicht. Endlich sind die Sulfosäuren der tetrabenzylirten Basen durchaus leicht löslich in den Lösungen ihrer Alkalisalze; in Wasser wird durch keinerlei Säure eine Fällung hervorgerufen. Krystallisirt konnten sämmtliche Sulfosäuren bisher nicht erhalten werden.

C. Oxydation.

Die Oxydation der Sulfosäuren geschieht nach bekannten Methoden vermittelst Braunsteins, Bleisuperoxyds oder ähnlich wirkender Oxydationsmittel. Der fertige Farbstoff wird aus seiner tiefblauen Lösung durch Kochsalz leicht gefällt als dunkler Niederschlag, welcher beim Erwärmen zu einer kupferglänzenden Masse zusammenschmilzt. Er wird als Natronsalz in den Handel gebracht. Das Natronsalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich, in dieser Lösung erzeugt verdünnte Schwefelsäure eine theilweise Fällung, Essigsäure nicht. Die Nüance dieses Farbstoffes ist ein ausgesprochen blaustichiges Grün. Die Nüance der übrigen Farbstoffe wird um so gelber, je mehr das Molekulargewicht wächst, doch sind die Unterschiede nicht bedeutend.

Das Natronsalz der von Dibenzyltetraäthylpseudoleukanilin derivirenden Farbstoffsulfosäure zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das soeben beschriebene. Die Natronsalze der Farbstoffsulfosäuren des Tribenzyltrimethyl-

pseudoleukanilins und des Tribenzyltriäthylpseudoleukanilins sind in Wasser sehr leicht löslich; ihre Lösungen werden durch Kochsalz schwieriger gefällt, verdünnte Schwefelsäure erzeugt nur bei grosser Koncentration eine theilweise Fällung.

Die Farbstoffsulfosäuren, welche von tetrabenzylirten Basen deriviren, sind sehr leicht löslich.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung blaugrüner Farbstoffsulfosäuren durch Einführung von Benzylgruppen in das Tetramethyl-, Trimethyl-, Dimethyl-, Tetraäthyl-, Triäthyl- und Diäthylpseudoleukanilin, Ueberführung der benzylirten Basen in Leukosulfosäuren und dieser in Farbstoffsulfosäuren durch Oxydation.

D. R.-P. Nr. 37931 vom 18. Februar 1886. — A. Dahl in Elberfeld. — Verfahren zur Darstellung der Disulfosäuren des Mono-, Di- und Tribenzylrosanilins.

Die bis jetzt bekannten Sulfosäuren von alkylirten und alkylbenzylirten Derivaten des Rosanilins haben sämmtlich den Uebelstand, dass sie, beziehungsweise deren Salze sich beim Eindampfen zersetzen und in Folge dessen nicht in fester Form zu erhalten sind. Ferner färben sie besonders in Verbindung mit anderen Farbstoffen die Wolle nicht gleichmässig, sondern gestreift an. Wie ich jedoch gefunden habe, sind die Disulfosäuren der bis jetzt mit einer Ausnahme nicht bekannten benzylirten Rosaniline Farbstoffe, denen keiner dieser Uebelstände anhaftet.

Bei erschöpfender Einwirkung des Benzylchlorids auf Fuchsin haben Lauth und Grimaux[1]) Benzylrosaniline erhalten, welche sie als in Wasser unlösliche, in Alkohol mit blauvioletter Farbe lösliche Körper beschreiben.

Die von mir durch Benzylirung des Rosanilins dargestellten Benzylrosaniline zeichnen sich von dem Obigen, über das jedoch nur kurze und mangelhafte Angaben vorliegen, dadurch aus, dass sie in Wasser nicht vollständig unlöslich sind, sondern sich darin, wenn auch nur in sehr geringen Mengen, mit blaurother bis rothvioletter Farbe lösen. Auf Zusatz von Salzsäure zu der alkoholischen Lösung geht die Farbe in ein reines Grünblau über; ferner lösen sich die Farbstoffe ziemlich leicht in Benzylchlorid mit blauvioletter Farbe.

Die Darstellung des Mono-, Di- und Tribenzylrosanilins kann nach den für die Einführung von Alkylgruppen in Amidogruppen allgemein gültigen Regeln erfolgen, wobei zu bemerken ist, dass der Eintritt der Benzylgruppen ausserordentlich leicht und ohne Anwendung von Druck vor sich geht.

Am besten arbeitet man nach dem folgenden Verfahren:

10 kg Rosanilin werden mit 4,2, 8,4 oder 12,6 kg Benzylchlorid und überschüssigem dünnem Kalkbrei zur Emulsion verrührt und dann einen Tag lang auf ca. 100° unter beständigem Rühren erhitzt. Alsdann wird durch eingeleiteten Wasserdampf das nicht angegriffene Benzylchlorid abgetrieben und die ganze breiige Masse in ein geeignetes Gefäss gedrückt. Hier wird mit Wasser verdünnt, aufgekocht und nun Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion zugesetzt. Nach längerem Kochen und Rühren wird die wässerige Lösung, die alles nicht benzylirte Rosanilin, sowie geringe Mengen

---

[1]) Vergl. Wurtz, Progrès de l'industrie etc. p. 91.

von benzylirten Rosanilinen enthält, abgelassen. Durch Zusatz von Natronlauge erhält man die Basen der in Lösung befindlichen Farbstoffe. Die benzylirten Rosaniline bleiben als salzsaure Salze in Form von Harzen mit lebhaftem Metallglanz zurück, und zwar ist je nach der angewendeten Menge Benzylchlorid Mono-, Di- oder Tribenzylrosanilin entstanden.

Diese drei Benzylrosaniline und ihre Salze lassen sich nun leicht in gleicher Weise durch Erhitzen mit stark rauchender Schwefelsäure in die Disulfosäuren überführen. Ich beschreibe in Folgendem die Darstellung der Monobenzylrosanilindisulfosäure, welche wegen ihrer grossen Färbekraft und der Reinheit ihrer Nüance die wichtigste der drei Homologen ist. Die Disulfosäuren des Dibenzylrosanilins und des Tribenzylrosanilins entstehen auf völlig gleiche Weise.

25 kg trockenes und fein gemahlenes salzsaures Monobenzylrosanilin werden langsam und unter Rühren in 75 kg rauchende Schwefelsäure mit 40 bis 45 Proc. Anhydridgehalt bei 80° eingetragen. Wenn sich nach einstündigem Erhitzen eine Probe noch nicht leicht in Wasser löst, so setzt man langsam und in Portionen von 5 kg rauchende Schwefelsäure zu, bis die Schmelze leicht und mit intensiver Farbe in Wasser löslich ist. Alsdann ist die Disulfosäure des Monobenzylrosanilins entstanden. Jetzt lässt man die Schmelze in ca. 1000 Liter kaltes Wasser laufen, setzt unter Umrühren Kreide bis zur neutralen Reaktion zu, kocht circa eine Stunde, bis alles Calciumdikarbonat zersetzt ist, filtrirt heiss vom Gyps ab und dampft die Lösung in einer mit gespanntem Dampf geheizten Pfanne zur Trockne ein. Die nach diesem Verfahren erhaltenen mono-, di- und tribenzylrosanilindisulfosauren Kalksalze bilden metallglänzende Brocken, welche sich leicht pulverisiren lassen. Die Alkali- und Erdalkalisalze der drei Disulfosäuren sind in Wasser leicht löslich; mit den Oxyden der schweren Metalle bilden sie Farblacke, namentlich mit Bleioxyd, Zinnoxydul und Zinnoxyd. Die freien Disulfosäuren sind sowohl in Wasser wie in verdünnter Schwefelsäure ausserordentlich leicht löslich. Von einander unterscheiden sich die Disulfosäuren der drei Benzylrosaniline durch ihre Färbekraft und die Nüance. Das monobenzylrosanilindisulfosaure Calcium färbt die Wolle aus saurem Bade in ½procentiger Färbung intensiv rubinroth; das entsprechende Derivat des Dibenzylrosanilins färbt unter gleichen Bedingungen in ½procentiger Färbung blauroth, während man mit dem Kalksalz der Tribenzylrosanilindisulfosäure erst in einprocentiger Ausfärbung eine volle rothviolette Nüance erzielt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der Disulfosäuren des Mono-, Di- und Tribenzylrosanilins und deren Salze durch Erhitzen der entsprechenden Benzylrosaniline mit rauchender Schwefelsäure.

Methylviolett B.

Das käufliche Methylviolett (Methylanilinviolett, Violett B, Pariser Violett) ist im Wesentlichen ein Gemenge [1]) der salzsauren Salze einiger Methylderivate des p-Rosanilins, besonders des Pentamethyl-p-rosanilins und des Hexamethyl-p-rosanilins.

---

[1]) H. Wichelhaus, Ber. (1883) 16, 2005; O. Fischer und G. Körner, Ber. (1883) 16, 2904.

Salzsaures Pentamethyl-p-rosanilin:

$$C_{24}H_{28}N_3Cl = C\begin{cases}[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\ [1]C_6H_4[4]NH.CH_3.Cl\end{cases}$$

Salzsaures Hexamethyl-p-rosanilin:

$$C_{25}H_{30}N_3Cl = C\begin{cases}[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2.Cl\end{cases}$$

Auf Zusatz von Alkalien zu den Lösungen dieser Farbstoffe scheiden sich die entsprechenden Farbbasen ab. Dieselben können ihrer Konstitution nach auch als Pentamethyltri-p-amidotriphenylkarbinol und Hexamethyltri-p-amidotriphenylkarbinol bezeichnet werden.

Pentamethyl-p-rosanilin:

$$C_{24}H_{29}N_3O = C(OH)\begin{cases}[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\ [1]C_6H_4[4]NH.CH_3\end{cases}$$

Hexamethyl-p-rosanilin:

$$C_{25}H_{31}N_3O = C(OH)\begin{cases}[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2.\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\end{cases}$$

Von der letzteren Base wurden von Wichelhaus in einem von ihm untersuchten Methylviolett gegen 27 Proc. gefunden.

Bildung. Das Methylviolett entsteht durch Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel auf Dimethylanilin. Im Grossen wird Kupferchlorid angewendet, resp. ein Gemenge aus Kupfernitrat oder Kupfersulfat mit Kochsalz. Von einigen wird bei der Oxydation auch noch chlorsaures Kalium hinzugefügt. Ph. Greiff[1]) beobachtete die Bildung von Methylviolett bei der Einwirkung von Chloranil auf Dimethylanilin. Die Darstellung des Farbstoffs nach diesem Verfahren bildete den Gegenstand eines Patentes[2]), welches den Farbwerken, vorm. Meister, Lucius und Brüning ertheilt wurde. Ebenso wie das rohe Chloranil wirken nach Wichelhaus[3]) reines Trichlorchinon, Tetrachlorchinon oder Dichlornaphtochinon. Versetzt man eine Lösung von Dimethylanilin in verdünnter

[1]) Ber. (1879) 12, 1610. — [2]) D. R.-P. Nr. 8251 vom 24. Juni 1879; Zusatz D. R.-P. Nr. 11 811 vom 12. November 1879. Ber. (1880) 13, 212, 2100. — [3]) Ber. (1881) 14, 1952; (1883) 16, 2005, 3044; vergl. ibid. (1883) 16, 709; (1884) 17, 100.

Schwefelsäure mit Braunstein, so findet nach E. und O. Fischer[1]) schon bei 30 bis 40° die Bildung violetter Farbstoffe statt, die wohl mit Methylviolett identisch sind, während gleichzeitig Ameisensäurealdehyd auftritt. Auch bei den anderen oben genannten Bildungsweisen des Farbstoffs aus Dimethylanilin entsteht unzweifelhaft Ameisensäurealdehyd, welcher aus den Methylgruppen[2]) des Dimethylanilins stammt, während gleichzeitig Monomethylanilin gebildet wird. Aus diesem Aldehyd entsteht aller Wahrscheinlichkeit nach Ameisensäure, resp. Kohlensäure[3]), welche sodann mit 3 Mol. Dimethylanilin zu Hexamethyl-p-rosanilin oder mit 2 Mol. Dimethylanilin und 1 Mol. Monomethylanilin zu Pentamethyl-p-rosanilin zusammentritt.

$$3\,C_6H_5.N(CH_3)_2 + 3\,O = 2\,H_2O + C_{19}H_{14}(CH_3)_5N_3O$$
(Dimethylanilin) (Pentamethyl-p-rosanilin)

$$3\,C_6H_5.N(CH_3)_2 + CO_2 = H_2O + C_{19}H_{13}(CH_3)_6N_3O$$
(Dimethylanilin) (Hexamethyl-p-rosanilin)

Darstellung. Das Methylviolett wird durch Oxydation von Dimethylanilin mit Kupfervitriol und Kochsalz bei Gegenwart von Phenol, in geschlossenen, eisernen Trommeln, welche mit Rührwerk versehen sind, hergestellt. O. Mühlhäuser[4]) empfiehlt dabei folgendes Verfahren. Zunächst werden 175 kg Salz und 10 kg fein gemahlener Kupfervitriol innig durch einander gerührt und sodann mit 8 kg Phenol und 2 kg Wasser versetzt. Nachdem das Gemenge gut durcheinander gerührt ist, setzt man 20 kg Dimethylanilin hinzu, erhitzt die Mischung auf 55° und hält sie während acht Stunden auf dieser Temperatur. Das Reaktionsprodukt wird sodann mit Kalkmilch zusammengebracht, wobei Phenol und Salz in Lösung gehen, während die Violettbase, Kupferoxydhydrat und Gyps ausfallen. Letztere werden abfiltrirt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, wobei alles Kupfer in Schwefelkupfer umgewandelt wird. Man filtrirt nochmals und löst sodann den Rückstand in verdünnter Salzsäure auf. Dabei geht das Violett in Lösung, während das Schwefelkupfer ungelöst zurückbleibt. Der Farbstoff wird mit Kochsalz niedergeschlagen und durch Umlösen und nochmaliges Aussalzen gereinigt.

Das Methylviolett ist leicht in Wasser oder Alkohol mit schön violetter Farbe löslich. Durch Kochsalz wird der Farbstoff aus wässeriger Lösung abgeschieden.

---

[1]) Ber. (1878) 11, 2099. — [2]) Diäthylanilin liefert durch Oxydation keinen violetten Farbstoff. Hierauf gründeten A. Riche und Ch. Bardy (Ber. 1875, 8, 697; Zeitschr. f. anal. Chem. 1878, 221) eine Methode, um Methylalkohol im gewöhnlichen Alkohol aufzufinden. Sie schlugen nämlich vor, das zu untersuchende Gemenge mit Jod und Phosphor in die Jodüre umzuwandeln, letztere mit Anilin zusammen zu bringen und dann das Reaktionsprodukt mit Kochsalz, Kupfernitrat und Quarzsand 10 Stunden bei 90° zu oxydiren. Bei Anwesenheit von Methylalkohol wird das Produkt beim Ausziehen mit Alkohol violett gefärbt. Aethylalkohol liefert eine röthliche Holzfarbe. Selbst 1 Proc. Methylalkohol soll nach dieser Methode noch nachweisbar sein. — [3]) E. und O. Fischer, Ber. (1878) 11, 2099; O. Fischer und G. Körner, Ber. (1883) 16, 2909. — [4]) Dingl. (1887) 264, 37.

Wässerige Lösungen des Methylvioletts werden durch successiven Zusatz von Salzsäure zuerst blau, dann grün, schliesslich braungelb gefärbt. Wird eine so erhaltene braungelbe Lösung mit Wasser verdünnt, so färbt sie sich zunächst grün, dann blau und schliesslich violett.

Auf Zusatz von Ammoniak zu der Lösung des Methylvioletts fällt die Farbbase in röthlichen Flocken aus; Natronlauge scheidet die Base als braunvioletten Niederschlag ab, während die Lösung beim Kochen farblos wird. Eine alkoholische Lösung des Methylvioletts wird auf Zusatz von Alkali entfärbt.

Zinnchlorür liefert mit einer wässerigen Lösung von Methylviolett in der Kälte einen blauvioletten Niederschlag, welcher beim Kochen heller wird. Dabei tritt Reduktion der Farbbasen zu den entsprechenden Leukobasen ein. In ähnlicher Art wirkt Schwefelammonium.

Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid und essigsaures Natron erzeugen aus den niederen Homologen des Hexamethyl-p-rosanilins, die im Methylviolett enthalten sind, Acetylverbindungen, welche grün gefärbte Lösungen geben. Das Hexamethyl-p-rosanilin bleibt bei diesen Reaktionen unverändert. Man kann sich daher nach O. Fischer und G. Körner[1]) dieser Methode bedienen, um die Gegenwart von niederen Homologen des Hexamethyl-p-rosanilins im Methylviolett nachzuweisen. Zu diesem Zweck wird eine Probe des Methylvioletts mit etwas Essigsäureanhydrid und geschmolzenem essigsaurem Natrium erwärmt, die Lösung mit Wasser verdünnt und ein Tropfen auf Fliesspapier gebracht. Eine grüne Umrandung des violetten Kernes zeigt an, dass das Violett niedere Homologe des Hexamethylvioletts enthält.

Durch Benzylchlorid und Alkali geht das Methylviolett in ein weit blaueres Violett, das sogenannte Benzylviolett (Violett 5 B und Violett 6 B) über. Das Hexamethyl-p-rosanilin bleibt auch bei dieser Reaktion unverändert.

Lässt man Chlormethyl, Jodmethyl oder Salpetersäuremethyläther auf Methylviolett einwirken, so entsteht ein als Methylgrün bekannter Farbstoff.

Kaliumdichromat erzeugt in der wässerigen Lösung des Methylvioletts einen schmutzig violetten Niederschlag; Chlorkalk bewirkt in kurzer Zeit Entfärbung.

---

[1]) Ber. (1883) 16, 2905.

Eigenschaften der Farbbasen des Methylvioletts.

Näher bekannt ist nur die Farbbase[1]) des Hexamethyl-p-rosanilins: $C_{25}H_{31}N_3O$. Dieser Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Ligroïn. Aus Aether krystallisirt er in Prismen, die bei 190⁰ schmelzen. Bei der Reduktion geht die Farbbase in das bei 173⁰ schmelzende Hexamethyl p-leukanilin über. Durch Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid wird die Base nicht angegriffen. Die Nüance des Farbstoffs ist blauer als die des gewöhnlichen Methylvioletts. Das salzsaure Salz der Base bildet mit Chlorzink ein in Nadeln oder flächenreichen, glänzenden Prismen krystallisirendes Doppelsalz.

Die Farbbase des Pentamethyl-p-rosanilins ist in reinem Zustande kaum bekannt. O. Fischer und G. Körner[2]) erhielten durch Oxydation des Pentamethyl-p-leukanilins (Schmelzp. 115 bis 116⁰) „ein prächtiges Violett, das in der Nüance etwa zwischen dem Tetra- und dem Hexamethylviolett steht“. Das Chlorzinkdoppelsalz dieses Farbstoffs wurde in Nadeln oder flächenreichen, glänzenden Prismen erhalten.

Nach Wichelhaus[3]) liefert das rothbraune Pulver, welches beim Auskochen der Base des Methylvioletts mit Aether oder Ligroïn nach dem Lösen des Hexamethyl-p-rosanilins zurückbleibt, durch Reduktion eine in silbergrauen, bei 155⁰ schmelzenden Prismen krystallisirende Leukobase.

Die folgenden Angaben beziehen sich auf das als Methylviolett bezeichnete Gemenge von violetten Farbstoffen und die daraus zu erhaltende rohe Farbbase.

Letztere[4]) bildet in trockenem Zustande ein rothbraunes, in Wasser unlösliches, in Aether oder Ligroïn theilweise (s. o.), in Alkohol besser lösliches Pulver.

Der Farbstoff, welcher als Methylviolett, Methylviolett B, Methylanilinviolett, Pariser Violett in den Handel kommt, ist das salzsaure Salz oder seltener das Chlorzinkdoppelsalz dieser Farbbase.

Das Chlorhydrat: $C_{24}H_{28}N_3Cl$, bildet meistens amorphe grünglänzende Stücke oder ein glänzendes Pulver. Das Chlorzinkdoppelsalz: $C_{24}H_{28}N_3Cl + ZnCl_2$, ist krystallinisch. Von anderen Salzen sind noch das jodwasserstoffsaure und das pikrinsaure bekannt.

---

[1]) H. Wichelhaus, Ber. (1883) 16, 2006, 3044; (1886) 19, 107; O. Fischer und G. Körner, ibid. (1883) 16, 2909; (1884) 17, 100. — [2]) Ber. (1883) 16, 2907. — [3]) Ber. (1883) 16, 2007. — [4]) Ber. (1873) 6, 352.

Die Jodwasserstoffverbindung: $C_{24}H_{28}N_3J$, ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich und krystallisirt in mikroskopischen Nadeln; das Pikrat ist wenig in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol löslich und bildet broncefarbene Nadeln.

Färben mit Methylviolett. 1 Thl. Farbstoff wird unter beständigem Umrühren in 50 bis 100 Thln. heissem, jedoch nicht kochendem Wasser gelöst und die Lösung filtrirt. Seide wird in reinem Seifenbade gefärbt, dann gespült und in einem mit wenig Weinsteinsäure oder besser mit Essigsäure angesäuerten Bade kalt avivirt. Wolle wird direkt, ohne Zusatz von Säure, oder mit geringen Mengen Glaubersalz oder Bittersalz gefärbt. Baumwolle wird am besten mit Tannin oder Sumachabkochung und dann mit Brechweinstein gebeizt, gewaschen und dann ohne Säurezusatz in reinem Wasser gefärbt. Jute färbt sich direkt. Leder wird entweder durch Bürsten oder Einlegen gefärbt. Der Druck mit Methylviolett geschieht wie mit Fuchsin.

Krystallviolett [B], [Bi]:

$$C_{25}H_{30}N_3Cl = C\begin{cases}[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2Cl\end{cases}.$$

Der auch als Violett 6B [Mo] in den Handel kommende Farbstoff ist das Chlorhydrat des Hexamethyl-p-rosanilins. Er entsteht nach A. Kern[1]) durch Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Dimethylanilin und Oxydation der gebildeten Leukobase. H. Caro[2]) erhielt das Krystallviolett bei der direkten Einwirkung von Phosgen auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink oder durch Zusammenbringen von Dimethylanilin mit Tetramethyldiamidobenzophenonchlorid. Hesemann[3]) erhielt es durch Einwirkung von gechlortem Ameisensäuremethyläther auf Dimethylanilin in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Nach Wichelhaus[4]) entsteht es als Hauptprodukt bei der Oxydation des Dimethylanilins mit Chloranil.

Der Farbstoff krystallisirt[5]) entweder wasserfrei in kantharidenglänzenden Krystallen oder mit 8 Mol. Krystallwasser in broncеglänzenden Nadeln. In Wasser und Alkohol ist er mit violetter Farbe löslich. Salzsäure färbt die wässerige Lösung erst blau, dann bei weiterem Zusatz grün, schliesslich gelb. Natronlauge fällt aus der wässerigen Lösung einen violetten Niederschlag (Hexamethyl-

---

1) Vergl. D. R.-P. Nr. 27 032. — 2) Vergl. D. R.-P. Nr. 26 016, 27 789, 29 943, 29 962. — 3) Vergl. A. W. Hofmann, Ber. (1885) 18, 767. — 4) Ber. (1886) 19, 110. — 5) Vergl. ibid. (1885) 18, 767, 1270.

triamidotriphenylkarbinol). In koncentrirter Schwefelsäure löst sich das Krystallviolett mit gelber Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung erst grün, dann blau, schliesslich violett.

Aethylviolett [B], [Bi]:

$$C_{31}H_{42}N_3Cl = C\begin{cases}[1]C_6H_4[4]N(C_2H_5)_2\\ [1]C_6H_4[4]N(C_2H_5)_2\\ [1]C_6H_4[4]N(C_2H_5)_2.Cl\end{cases},$$

ist das Chlorhydrat des Hexaäthylpararosanilins und entsteht bei der Einwirkung von Diäthylanilin auf Tetraäthyldiamidobenzophenonchlorid.

Der Farbstoff bildet ein grünes, krystallinisches Pulver, welches sich in Alkohol mit veilchenblauer Farbe auflöst. Auf Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung tritt Gelbfärbung ein. Natronlauge scheidet aus der wässerigen Lösung einen grauvioletten Niederschlag ab, welcher beim Erwärmen unter Entfärbung der Lösung zu einem braunen Oel wird. In koncentrirter Schwefelsäure löst der Farbstoff sich mit braungelber Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung erst bei grosser Verdünnung grün.

Das Färben mit Aethylviolett geschieht wie mit Methylviolett.

Hofmann's Violett (Salze der Methyl- und Aethylderivate des Tri-p-amidodiphenyltolylkarbinols):

$$C(OH)\begin{cases}C_6H_4.NH.CH_3\\ C_6H_4.NH.CH_3\\ C_6H_3\begin{cases}CH_3\\ NH.CH_3\end{cases}\end{cases} \quad \text{und} \quad C(OH)\begin{cases}C_6H_4.NH.C_2H_5\\ C_6H_4.NH.C_2H_5\\ C_6H_3\begin{cases}CH_3\\ NH.C_2H_5\end{cases}\end{cases}.$$

Die Salze einiger Methyl- und Aethylderivate des Rosanilins bilden die Hauptbestandtheile derjenigen violetten Farbstoffe, welche unter den Marken Hofmann's Violett, Dahlia (bläuliche Nüance), Primula (röthliche Nüance), Jodviolett etc. in den Handel kommen.

Diese Farbstoffe werden heute nur noch in beschränktem Maasse dargestellt, da sie durch das wohlfeilere Methylviolett zum Theil verdrängt sind.

Die jodwasserstoffsauren Salze (Jodviolett) entstehen durch Erhitzen von Rosanilin oder Fuchsin mit Jodmethyl oder Jodäthyl am Rückflusskühler oder im Autoklaven. Gewöhnlich wird Aetznatron bei der Reaktion zugesetzt. Ohne diesen Zusatz soll aber ein schöneres Violett erhalten werden. Je nach der Nüance, welche erzeugt werden soll, wird die Menge des Jodürs bemessen und zwar werden mit einer grösseren Menge desselben bläulichere Nüancen, mit

weniger Jodür röthlichere Töne erhalten. Die Nüance richtet sich ausserdem nach der Art des Jodürs, da die Methylverbindung ein röthlicheres Violett als die Aethylverbindung liefert. Durch Jodmethyl oder Jodäthyl können höchstens drei Methylgruppen oder Aethylgruppen in das Rosanilin eingeführt werden, so dass also den beiden Arten von Jodviolett folgende Formeln zukommen:

Jodviolett mit Jodmethyl: $C_{20}H_{16}N_3(CH_3)_3J$,
„ „ Jodäthyl: $C_{20}H_{16}N_3(C_2H_5)_3J$.

Die auf die eine oder die andere Weise erhaltenen jodwasserstoffsauren Salze, welche als grünglänzende, mehr oder weniger ausgebildete Krystalle in den Handel kamen, waren in Wasser unlöslich, aber in Alkohol mit violetter Farbe löslich.

Um die in Wasser unlöslichen Violette in lösliche überzuführen, wird 1 Thl. des Jodhydrates in 3 Thln. Alkohol gelöst, mit $1/_6$ Thl. Natronhydrat versetzt und in Wasser gegossen. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, in dem sechsten Theil seines Gewichtes Salzsäure aufgelöst und die Lösung zur Trockne abgedampft.

Auf diese Weise wird ein in Wasser leicht lösliches salzsaures Salz des Trimethylrosanilins, resp. Triäthylrosanilins erhalten, welches in trockenem Zustande eine grünglänzende Masse bildet.

Darstellung. 1. Trimethyltri-p-amidodiphenyltolylkarbinol

a)[1] 1 Thl. . . . . Rosanilin,
1 „ . . . . Jodmethyl,
1 „ . . . . Natronhydrat und
10 Thle. . . . . Alkohol

werden in einer Kupferblase mit Rückflusskühler mittelst Dampf erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird der Alkohol und das unveränderte Jodmethyl abdestillirt, der Rückstand mit Wasser ausgewaschen, in Essigsäure oder Salzsäure gelöst und die Lösung abgedampft.

b) Dahlia B[2]).

10 kg . . . . Rosanilin,
10 „ . . . . Jodmethyl und
5 „ . . . . Holzgeist

werden 2 bis $2^1/_2$ Stunden in einem Autoklaven erhitzt; die Ausbeute beträgt 110 bis 130 Proc.

c) Dahlia 4 B[3]).

10 kg . . . . Rosanilin,
15 „ . . . . Jodmethyl und
5 „ . . . . Holzgeist

werden 6 bis 7 Stunden im Autoklaven erhitzt. Ausbeute 50 bis 70 Proc.

---

[1]) Post, Grundriss etc. S. 551. — [2]) Privatmittheilung. — [3]) Privatmittheilung.

d) 60 kg	Rosanilin [1]),
20 „	Jodmethyl,
10 „	Aetznatron und
100 l	Holzgeist

werden mehrere Stunden in einem Autoklaven, welcher sich in einem Wasserbade befindet, erhitzt. Nach dem Erkalten wird das überschüssige Jodmethyl und der Holzgeist abdestillirt. Der Rückstand wird mit Wasser ausgekocht und liefert beim Behandeln mit Salzsäure ein in Wasser lösliches Violett (Patentviolett).

2. Triäthyl-tri-p-amidodiphenyltolylkarbinol.

a) Primula, röthlich [2]).

20 kg	Fuchsin,
10 „	Jodäthyl und
10 „	Holzgeist

werden drei Stunden in einem Autoklaven, der sich in einem Wasserbade befindet, erhitzt. Nach beendigter Operation destillirt man das Jodäthyl ab und kocht den Farbstoff mit Wasser aus. Die Ausbeute beträgt 20 kg Violett.

b) Primula, bläulich [3]).

20 kg	Fuchsin,
12 „	Jodäthyl und
12 „	Holzgeist

werden wie oben verarbeitet. Die Ausbeute beträgt 20 kg Violett.

Die Rückstände, welche bei der Darstellung von Hofmann's Violett bleiben, und die auch als Hofmann's Gummi bezeichnet wurden, liefern bei der trockenen Destillation nach Spiller [4]) Methylanilin resp. Aethylanilin.

Zum Färben [5]) wird das Jodviolett (spirituslöslich) in reinem (aldehydfreiem) Alkohol von 90° Tralles aufgelöst und die warme Lösung gleich verwendet oder nach längerem Stehen vor der Verwendung wieder erwärmt und filtrirt. Seide wird in heissem Bastseifenbade mit Zusatz von etwas Essigsäure gefärbt, gespült und kalt mit wenig Weinsteinsäure avivirt, wodurch die Nüancen, je nach der Menge der Säure, ins Bläuliche getrieben werden. Wolle wird mit verschiedenen Mengen Weinsteinpräparat, je nach der gewünschten röthlicheren oder bläulicheren Nüance, gefärbt. Spritviolett eignet sich besonders für dunkle Farben und widersteht der Walke vollkommener wie Methylviolett. Zum Färben der Baumwolle dient als Beize Tannin und Brechweinstein, wie bei Fuchsin.

$$\textbf{Benzylviolett:}\ C_{31}H_{34}N_3Cl = C\left\{\begin{array}{l}[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\ [1]C_6H_4[4]N(CN_3)_2\\ [1]C_6H_4[4]N\left\{\begin{array}{l}CH_3\\ CH_2-C_6H_5.\\ Cl\end{array}\right.\end{array}\right.$$

Bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Rosanilin oder auf Methylviolett entstehen benzylirte Abkömmlinge des Triamidotolyldiphenylkarbinols, resp. Triamidotriphenylkarbinols.

---

[1]) Privatmittheilung. — [2]) Privatmittheilung. — [3]) Privatmittheilung. — [4]) Ber. (1873) 6, 572. — [5]) Gebrauchsanweisungen der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

Die Rosaniline liefern nach Lauth und Grimaux[1]) einen violetten in Wasser unlöslichen, in Alkohol löslichen Farbstoff. Aus Methylviolett entstehen nach Lauth in Wasser lösliche Farbstoffe, welche nach der Menge des angewendeten Benzylchlorids eine mehr oder weniger blaue Nüance haben. Die auf letzterem Wege erhaltenen Substanzen enthalten gleichzeitig Benzylgruppen und Methylgruppen. Sie kommen in den Handel als Violett 5 B oder Violett 6 B und färben thierische Faser in Gegenwart von Säuren veilchenblau.

Darstellung. 200 Thle. Methylviolett und 200 Thle. Alkohol werden in einem mit Rückflusskühler versehenen eisernen Kessel 6 bis 8 Stunden auf 80⁰ mit 100 Thln. Benzylchlorid und so viel Soda erwärmt, als hinreichend ist, um das Gemenge alkalisch zu halten. Nach beendigter Einwirkung wird mit Salzsäure neutralisirt, das Produkt mit Wasser ausgekocht und filtrirt. Hierbei bleiben harzige Substanzen zurück, während das Chlorhydrat des Benzylvioletts in Lösung geht. Aus dem Filtrat wird es mit Kochsalz abgeschieden. — Um blauere Nüancen zu erhalten, wendet man mehr Benzylchlorid an und erhitzt auf 80 bis 100⁰.

Hierzu ist noch ein gut krystallisirter violetter Farbstoff zu rechnen, den F. Hobrecker bei der Einwirkung einer Mischung von Benzylchlorid und Methyljodid auf Rosanilin in methylalkoholischer Lösung erhalten hat. Derselbe besitzt nach Nietzki die Formel $C_{42}H_{40}N_3J$ und ist nach A. W. Hofmann[2]) das Jodmethylat des tribenzylirten Rosanilins: $C_{20}H_{16}(C_7H_7)_3N_3.CH_3J$. Der Farbstoff ist unlöslich in Wasser, wenig in kaltem, leichter in heissem Alkohol löslich. Er ist vielleicht das jodwasserstoffsaure Salz eines Methyltribenzylrosanilins: $C_{20}H_{15}N_3(C_7H_7)_3CH_3JH$.

Naphtalinderivate.

Viktoriablau B:

$$C_{33}H_{32}N_3Cl = C\begin{cases}[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\ C_{10}H_6[\alpha]N\begin{cases}C_6H_5\\ H\\ Cl\end{cases}\end{cases}$$

Dieser von der Badischen Anilin- und Sodafabrik und der Gesellschaft für chemische Industrie in den Handel gebrachte Farbstoff ist das Chlorhydrat des Phenyltetramethyltriamido-α-naphtyldiphenylkarbinols. Mit ihm identisch ist das von denselben fabricirte Viktoriablau BS. Der Farbstoff entsteht nach Patent Nr. 27 789, resp. 29 962 durch Einwirkung von Phenyl-α-naphtylamin auf Tetramethyldiamidobenzophenonchlorid.

Der bronceglänzende Krystallkörner bildende Farbstoff ist schwer in der Kälte, leichter beim Erwärmen löslich. In Alkohol löst er sich leicht mit blauer Farbe. Auf Zusatz von Salzsäure zur

[1]) Wurtz, Progrès de l'industrie etc., p. 91. — [2]) Ber. (1873) 6, 263.

wässerigen Lösung tritt erst Fällung ein, dann grüne, zuletzt dunkelgelbbraune Lösung. Natronlauge erzeugt in der wässerigen Lösung einen dunkelrothbraunen Niederschlag. In koncentrirter Schwefelsäure ist der Farbstoff mit rothgelber Farbe löslich. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung erst gelb, mit sehr viel Wasser grün, dann blau.

Das Viktoriablau B färbt Seide und Wolle in saurem Bade, ebenso Baumwolle und zwar sowohl direkt in essigsaurem Bade als auch nach vorangegangenem Beizen mit Tannin und Brechweinstein, Alaun oder Thonerde.

Nachtblau [B], [Bi]:

$$C_{34}H_{34}N_3Cl = C\begin{cases} [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2 \\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2 \\ C_{10}H_6[\alpha]N\begin{cases} H \\ [4]C_6H_4[1]CH_3, \\ Cl \end{cases} \end{cases}$$

ist das Chlorhydrat des Tolyltetramethyltriamido-α-naphtyldiphenylkarbinols. Der 1883 von H. Caro und A. Kern entdeckte Farbstoff wird nach dem Patent Nr. 27 789 durch Einwirkung von p-Tolyl-α-naphtylamin auf Tetramethyldiamidobenzophenonchlorid dargestellt. Das Nachtblau bildet ein violettes, bronceglänzendes Pulver, welches in Wasser mit blauvioletter Farbe löslich ist. Es ist in Alkohol leicht löslich. Auf Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung entsteht erst Fällung, dann grüne, schliesslich gelbbraune Lösung. Natronlauge scheidet aus der wässerigen Lösung einen blassroth-braunen Niederschlag ab. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelbbrauner Farbe; beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung erst grün, dann blau. Der Farbstoff färbt etwas mehr grünlich wie Viktoriablau B.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik empfiehlt zum Färben mit Nachtblau folgendes Verfahren. Um den Farbstoff in Lösung zu bringen, übergiesst man denselben mit so viel Essigsäure, dass er vollständig davon befeuchtet ist, lässt einige Stunden stehen und setzt dann heisses Wasser zu. So löst sich der Farbstoff beim Umrühren leicht und ganz klar. Die Essigsäure (ca. 1 Liter auf 1 kg Farbstoff) schadet bei keiner Verwendungsart desselben.

Seide färbt man in einem durch Schwefelsäure gebrochenen Bastseifenbade, das ziemlich sauer reagirt. Man treibt zum Kochen und hält auf dieser Temperatur 30 bis 40 Minuten. Hierauf wird gewaschen und bei 60 bis 70° C. mit Schwefelsäure avivirt, nochmals gewaschen und getrocknet. Bei dunklen Nüancen empfiehlt

es sich, den Schaum, der sich bei jedem neuen Kochen bildet, abzuschöpfen, um ein Abfärben zu vermeiden.

Baumwolle. Die gebleichte Baumwolle wird eine halbe Stunde in einer Lösung von Marseiller Seife (25 g auf 1 Liter Wasser) oder Türkischrothöl F (1 Liter Türkischrothöl F auf 10 Liter Wasser) umgezogen, getrocknet und dann auf ein Bad von essigsaurer Thonerde gebracht, 1° B. stark und 25° C. warm.

Man zieht darin eine halbe Stunde um, wäscht und geht auf ein schwaches Seifenbad (Marseiller Seife), 20° C., wäscht von Neuem in verschiedenen Wässern, um jede Spur von Seife zu entfernen, und färbt dann in einem 25° C. warmen Bade.

Um eine egale Färbung zu erhalten, empfiehlt es sich, den Farbstoff nach und nach zuzusetzen.

Nachtblau wird durch kalkhaltiges Wasser ausgefällt; wo kalkhaltiges Wasser zum Färben verwendet wird, muss der Färbeflotte auf 1000 Liter 1 Liter Essigsäure, bei starkem Kalkgehalt auch 2 Liter zugesetzt werden, um den schädlichen Einfluss des Kalks auf die Farbe zu neutralisiren.

Viktoriablau 4 R, [B], [Bi]:

$$C_{34}H_{34}N_3Cl = C\left\{\begin{array}{l} [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2 \\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2 \\ C_{10}H_6[\alpha]N\left\{\begin{array}{l} C_6H_5 \\ CH_3 \\ Cl \end{array}\right. \end{array}\right. \quad \text{oder} \quad C\left\{\begin{array}{l} C_6H_4-N(CH_3)_2 \\ C_6H_4-N(CH_3)_2 \\ C_6H_4-N\left\{\begin{array}{l} [\alpha]C_{10}H_7, \\ CH_3 \\ Cl \end{array}\right. \end{array}\right.$$

ist das Chlorhydrat des Phenylpentamethyltriamido-α-naphtyldiphenylkarbinols und wird nach H. Caro und A. Kern durch Einwirkung von Methylphenyl-α-naphtylamin auf Tetramethyldiamidobenzophenonchlorid dargestellt. Der ein bronceglänzendes Pulver bildende Farbstoff löst sich in kochendem Wasser mit blauvioletter Farbe. Auf Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung tritt erst Fällung ein, dann entsteht eine grüne, schliesslich eine gelbbraune Lösung. Natronlauge scheidet aus der wässerigen Lösung einen violettbraunen Niederschlag ab. In koncentrirter Schwefelsäure ist das Viktoriablau 4 B mit gelbbrauner Farbe löslich; auf Zusatz von Wasser wird diese Lösung erst grün, dann blau.

Mit Viktoriablau 4 R wird wie mit Viktoriablau B gefärbt; die Nüance ist violetter.

Rothviolett 4 R S, [B]:

$$C_{22}H_{20}N_3O_9S_3Na_3 = C\begin{cases}[1]C_6H_2\begin{cases}[3]CH_3\\ [4]NH(CH_3)\\ SO_3Na\end{cases}\\ [1]C_6H_3\begin{cases}[4]NH(CH_3),\\ SO_3Na\end{cases}\\ [1]C_6H_3\begin{cases}SO_3Na\\ NH\end{cases}\end{cases}$$

ist das Natronsalz der Dimethylrosanilintrisulfosäure. Der von H. Caro entdeckte Farbstoff wird nach dem Patent Nr. 2096 der Badischen Anilin- und Sodafabrik durch Behandeln von Dimethylrosanilin mit rauchender Schwefelsäure dargestellt. Er bildet ein rothviolettes, in Wasser leicht mit fuchsinrother Farbe lösliches Pulver. Salzsäure verursacht in der wässerigen Lösung keine Veränderung. Natronlauge bewirkt beim Erwärmen in der wässerigen Lösung eine schwach röthlichgelbe Färbung. Von koncentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit braungelber Farbe gelöst; beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine fuchsinrothe Färbung.

Das Rothviolett 4 R S färbt Wolle in saurem Bade etwas bläulicher als Fuchsin S.

Rothviolett 5 R S [B] ist wohl wesentlich:

$$C_{22}H_{20}N_3O_9S_3Na_3 = C\begin{cases}C_6H_3\begin{cases}SO_3Na\\ NH.C_2H_5\end{cases}\\ C_6H_2\begin{cases}SO_3Na\\ NH_2\\ CH_3\end{cases}\\ C_6H_3\begin{cases}SO_3Na\\ NH\end{cases}\end{cases}.$$

Der nach dem Patent Nr. 2096 der Badischen Anilin- und Sodafabrik hergestellte Farbstoff wird durch Behandeln von Aethylrosanilin mit rauchender Schwefelsäure dargestellt. Er bildet braunviolette, metallisch glänzende Stücke, welche in Wasser leicht mit fuchsinrother Farbe löslich sind. Salzsäure verändert die wässerige Lösung nicht, Natronlauge färbt sie schwach braungelb. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelber Farbe; beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine fuchsinrothe Lösung. Das Rothviolett 5 R S färbt Wolle in saurem Bade bläulichroth.

Säureviolett 6 B [By]:

$$C_{31}H_{34}O_4SNa = HO-C\begin{cases}[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\ [1]C_6H_4[4]N\begin{cases}CH_3\\ CH_2-C_6H_4-SO_3Na\end{cases}\end{cases},$$

ist wesentlich Natronsalz der Pentamethylbenzylpararosanilinsulfosäure. Der im Jahre 1883 von Hassenkamp entdeckte Farbstoff ist in dem Patent Nr. 31 509 der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co. enthalten.

Das Säureviolett bildet ein dunkelviolettes, in Wasser mit violetter Farbe lösliches Pulver. Von Alkohol wird es mit blauer Farbe gelöst. Salzsäure färbt die wässerige Lösung erst grün, dann gelb. Natronlauge bewirkt in der verdünnten wässerigen Lösung keine Veränderung. Von koncentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit braungelber Farbe gelöst; beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung erst grün, dann blau, schliesslich violett.

Der Farbstoff färbt Seide und Wolle in saurem Bade violett.

Echtgrün [By]:

$$C_{37}H_{37}N_3O_7S_2Na_2 = HO-C\begin{cases}[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\ [1]C_6H_4[3]N\begin{cases}CH_2-C_6H_4-SO_3Na\\ CH_2-C_6H_4-SO_3Na\end{cases}\end{cases},$$

ist das Natronsalz der Tetramethyldibenzylpseudorosanilindisulfosäure. Zum Unterschiede von den im Vorhergehenden beschriebenen Farbstoffen ist das 1885 von H. Hassenkamp entdeckte Echtgrün nicht ein Derivat des Tri-p-amidotriphenylkarbinols, sondern des Di-p-amido-m-amido-triphenylkarbinols. Es wird nach dem Patent Nr. 37 067 der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co. in der Weise erhalten, dass man zunächst m-Nitrobenzaldehyd mit Dimethylanilin kondensirt, das Kondensationsprodukt reducirt, benzylirt und schliesslich sulfurirt.

Der ein dunkelblaugrünes, krystallinisches Pulver bildende Farbstoff löst sich mit grünlichblauer Farbe in Wasser. Salzsäure färbt die wässerige Lösung gelb, Natronlauge bewirkt Entfärbung. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelbrother Farbe; beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung fast farblos, bei grosser Verdünnung grünblau. Wolle wird in saurem Bade durch das Echtgrün grün gefärbt.

Ammoniumverbindungen.

Methylgrün [1]):

$$C_{26}H_{33}N_3Cl_4Zn = C\begin{cases}[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2 \\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2CH_3Cl \\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2.Cl\end{cases} + ZnCl_2,$$

entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäuremethyläther [Lauth und Baubigny [2])], Jodmethyl, Brommethyl oder Chlormethyl (Monnet und Reverdin) in Gegenwart eines Alkalis auf Methylviolett. In der Technik wird jetzt lediglich Chlormethyl angewendet; der Gebrauch des Salpetersäuremethyläthers ist wegen der Gefährlichkeit des Körpers verlassen.

Darstellung. a) Mit Chlormethyl. Man löst Methylviolett in Methylalkohol auf, versetzt mit der erforderlichen Menge Natronlauge, und lässt in die abgekühlte Lösung, welche sich in einem Autoklaven befindet, die erforderliche Menge Chlormethyl einströmen. Der Verbrauch des letzteren wird an dem Standzeigerohr des Vorrathsbehälters für das Chlormethyl abgelesen. Das Chlormethyl löst sich auf. Hierauf wird der das Gemisch enthaltende Autoklav geschlossen und im Wasserbade etwa eine Stunde auf 95° erhitzt. Der Druck steigt im Autoklaven auf fünf Atmosphären. Sobald der Process beendigt ist, wird der Autoklav abgekühlt, der Druck abgelassen, und aus dem Reaktionsprodukt das unveränderte Violett mit Alkali abgeschieden. Das Filtrat wird angesäuert und der Farbstoff durch Zusatz von Zinkchlorid und Kochsalz abgeschieden.

b) Mit Salpetersäuremethyläther. Man mischt

2 Thle. . . . . Methylviolett,
3 „ . . . . Methylalkohol,
1 Thl. . . . . Salpetersäuremethyläther

und so viel Kalk oder Alkali, als genügend ist, um die Säure des Methylvioletts zu neutralisiren, und erhitzt das Gemenge unter fortwährendem Umrühren in einem liegenden, eisernen Cylinder auf 70 bis 80° im Wasserbade während 10 bis 12 Stunden. Das Reaktionsprodukt wird dann in Wasser gegossen, mit Salzsäure neutralisirt und zum Kochen erhitzt. Die Lösung enthält Violett und Grün und wird von dem ersteren theilweise durch Aussalzen mit Kochsalz befreit, wodurch gleichzeitig das salpetersaure Salz der Base des Methylgrüns in das salzsaure übergeht. Um den Rest des Violetts abzuscheiden, wird die Lösung fraktionirt mit Chlorzink gefällt, wodurch sich zunächst das Zinkdoppelsalz des Violetts, schliesslich das des Grüns abscheidet und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden kann.

Das Methylgrün oder Lichtgrün (auch Parisergrün, vert étincelle oder Grünpulver genannt) bildet in krystallisirtem Zustande goldglänzende, grüne, in Wasser leicht lösliche, in Amylalkohol fast

---

[1]) Wurtz, Dictionnaire de chimie, Suppl. S. 164. — [2]) Ber. (1873) 6, 825.

unlösliche Blättchen. Es wird durch Probefärben geprüft. Setzt man Alkali zu einer verdünnten, wässerigen Lösung des Farbstoffs, so tritt Entfärbung der Lösung ein; aus letzterer wird nichts abgeschieden. Aus koncentrirten Lösungen fällt eine harzige, bräunlich gefärbte Base, welche das Chlormethylat des Pentamethyltriamidotriphenylkarbinols ist. Hieraus wird das Chloratom durch Silberoxyd entfernt, wobei die eigentliche Base des Methylgrüns [1]) entsteht. Bei 100° zerfällt das Methylgrün in Chlorzink, Methylviolett und Chlormethyl. Ein mit Methylgrün getränktes Fliesspapier wird nach dem Trocknen und stärkeren Erhitzen violett.

Zum Färben mit Methylgrün wird dasselbe in warmem Wasser gelöst. Seide wird in lauwarmem (bis 40°), ungebrochenem Bastseifenbade gefärbt, hierauf sorgfältig gespült und kalt mit Essigsäure avivirt. Für gelbgrüne Nüancen wird Pikrinsäure in das mit Essigsäure versetzte Avivirbad gegeben. Auf Wolle [2]) wird zuerst fein vertheilter Schwefel niedergeschlagen, welcher als Mordant wirkt. Zu diesem Behufe wird 1 Thl. Wolle zuerst ungefähr $^1/_4$ Stunde in einer wässerigen Lösung (1:200) von $^1/_2$ Thl. unterschwefligsaurem Natron gekocht und, wenn sie ganz von der Flüssigkeit durchdrungen ist, mit Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt, abgewaschen und endlich in eine Lösung von Methylgrün gebracht. Die Färbegefässe müssen frei von Kupfer oder Blei sein. Baumwolle wird mit Schmack oder Tannin, mit oder ohne nachfolgendes Brechweinsteinbad, gebeizt und dann kalt in frischer Flotte gefärbt. Zum Nüanciren dient Gelbholz mit essigsaurer Thonerde oder auch Pikrinsäure. Von der Faser wird der Farbstoff durch Alkohol abgezogen. Salzsäure giebt eine gelbe Lösung; der Stoff wird ebenfalls gelb, färbt sich aber beim Waschen wieder grün.

$$\text{Jodgrün: } C_{27}H_{35}N_3Cl_4Zn = C\begin{cases}[1]C_6H_3\begin{cases}[3]CH_3\\ [4]N(CH_3)_2\end{cases}\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2.CH_3Cl\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2.Cl + ZnCl_2\end{cases},$$

auch Nachtgrün genannt, wurde 1866 von J. Keisser [3]) durch Einwirkung von Jodmethyl auf Rosanilin erhalten. Später bediente man sich auch des Chlormethyls. Der Farbstoff wurde anfangs in Form des Pikrates [4]) (vert en pâte), später als Chlorzinkdoppelsalz [5]) in den Handel gebracht. Heute wird er wohl kaum mehr dargestellt. Von A. W. Hofmann und Ch. Girard [6]) wurde er wissenschaftlich untersucht.

Darstellung. 1. Zur Gewinnung des Jodgrüns werden öfters die Mutterlaugen benutzt, welche bei der Bereitung des Jodvioletts aus Rosanilin,

---

[1]) E. und O. Fischer, Ber. (1879) 12, 2350. — [2]) Lauth, Wagner's Jahresb. 1875, 984. — [3]) Franz. Pat. vom 18. April 1866; Wagner's Jahresb. (1867) 13, 597. — [4]) Ber. (1869) 2, 442. — [5]) Ibid. (1873) 6, 965. — [6]) Ber. (1869) 2, 442.

Jodmethyl und Holzgeist erhalten werden. Aus diesen Laugen werden die letzten Spuren von Violett durch Zusatz von Soda niedergeschlagen, und das Grün aus dem Filtrat mit Pikrinsäure ausgefällt. 2. Soll das Jodgrün direkt [1]) dargestellt werden, so erhitzt man in einem emaillirten Autoklaven von Gusseisen oder Schmiedeeisen

10 kg	essigsaures Rosanilin,
20 „	Jodmethyl [2]) und
20 „	Methylalkohol .

entweder 8 bis 10 Stunden im Wasserbade oder 3 bis 4 Stunden zuerst auf 120°, dann nicht über 60°. Der Druck steigt auf 10 bis 12 Atmosphären. Nach Beendigung der Reaktion lässt man den Autoklaven erkalten und öffnet dann den Hahn desselben, wobei Methyläther und etwas Jodmethyl mit Gewalt ausströmen. Der Rückstand enthält ausser den gebildeten grünen und violetten Farbstoffen noch Methylalkohol, Jodmethyl und Essigsäuremethyläther und wird durch Destillation aus dem Wasserbade zunächst von den flüchtigen Bestandtheilen befreit. Hierauf giesst man den in dem Autoklaven zurückgebliebenen, aus den Farbstoffen bestehenden Brei in kochendes Wasser. An Stelle dessen kann man auch kaltes Wasser nehmen und dasselbe durch Einleiten von Dampf zum Sieden erhitzen. Das Grün geht vollständig in Lösung, die violetten Farbstoffe bleiben ungelöst bis auf kleine Mengen, welche durch die während der Reaktion in Freiheit gesetzte Säure aufgelöst werden. Man filtrirt von dem Violett ab und versetzt die Flüssigkeit, um die letzten Spuren des violetten Farbstoffs abzuscheiden, nach und nach mit einer Lösung von gleichen Theilen Soda und Kochsalz. Um in der tief gefärbten Flüssigkeit genau den Punkt zu treffen, bei welchem alles Violett abgeschieden ist, taucht man von Zeit zu Zeit einen dünnen Seidenstrang in die Lösung. So lange noch merkliche Mengen von Violett vorhanden sind, nimmt die Seide eine schmutzig grüne Färbung an. Ist die Ausfällung des Violetts vollendet, so färbt sie sich rein grün. Schliesslich wird die Lösung durch eine Filterpresse filtrirt, um das Violett zu entfernen und mit Pikrinsäure versetzt, um das Grün als Pikrat niederzuschlagen. Der erhaltene Niederschlag wird dann abfiltrirt, flüchtig mit Wasser abgewaschen und in Form einer Paste in den Handel gebracht. Später stellte man auf den Vorschlag von Girard und de Laire das Chlorzinkdoppelsalz der Grünbase dar. Die violetten Farbstoffe, welche bei der Darstellung des Grüns als Nebenprodukte erhalten werden, können durch Behandlung mit Alkali in die Basen und daraus wieder in die grünen Farbstoffe verwandelt werden.

Um nach der letzteren Methode das Jodgrün krystallisirt zu erhalten, bedarf es nur einer geringen Modifikation des beschriebenen Ganges. Das erhaltene Gemenge der Farbstoffe wird in wenig kochendes Wasser gegossen, dann mit einem Ueberschuss von Kochsalz und Soda versetzt und filtrirt. Aus dem Filtrat scheiden sich beträchtliche Mengen krystallisirten Jodgrüns ab, welche ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden. Um den Körper in reinem Zustande darzustellen, wird er in warmem Wasser aufgelöst und die Lösung nach dem Filtriren in eine grosse Menge

[1]) A. W. Hofmann und Ch. Girard, Ber. (1869) 2, 440; A. Wurtz, Progrès de l'industrie des matières colorantes, Paris (1876), 96. — [2]) Das Jodmethyl kann auch zum Theil durch Brommethyl oder durch ein Gemenge von Bromamyl und Holzgeist ersetzt werden.

von trocknem Aether gegossen. Der erhaltene krystallinische Niederschlag wird dann aus warmem Alkohol umkrystallisirt und liefert gut ausgebildete Prismen von Jodgrün (als Jodhydrat).

Die freie Base kann auf Zusatz von Kalilauge, Natronlauge oder Ammoniak zu der wässerigen oder alkoholischen Lösung ihres Jodhydrats erhalten werden und bildet eine harzige, nach einiger Zeit spröde werdende Masse, welche sich zu einem rothbraunen Pulver zerreiben lässt.

Das jodwasserstoffsaure Salz enthält nach A. W. Hofmann und Ch. Girard noch 1 Mol. Krystallwasser, welches es im luftleeren Raum verliert. Der Körper ist wohl wahrscheinlicher als das Jodmethylat des jodwasserstoffsauren Pentamethyltriamidotolyldiphenylkarbinols aufzufassen. Bei längerem Erhitzen des Salzes auf 100° oder augenblicklich beim Erhitzen auf 130 bis 150° entsteht Jodmethyl und Jodviolett. Das salzsaure Salz wird bei der Einwirkung von Chlorsilber auf eine wässerige Lösung des Jodhydrats erhalten. Es bildet eine spröde, glasartige Masse. Mit Platinchlorid entsteht aus derselben das Platindoppelsalz, welches als brauner, nicht krystallinischer, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslicher Niederschlag erhalten wird. Zinkchlorid liefert mit dem salzsauren Salz ein gut krystallisirendes Zinkdoppelsalz, hieraus entsteht mit salpetersaurem Silber das salpetersaure Salz, welches in Prismen krystallisirt. Das essigsaure Salz bildet Nadeln. Das Pikrat krystallisirt in wohl ausgebildeten Prismen, welche auch in kochendem Alkohol schwer löslich sind.

Färben mit Jodgrün[1]. Seide nimmt das Jodgrün direkt auf; man färbt bei 50 bis 60° und avivirt in einem schwach essigsauren Wasserbade. Um hellere Nüancen zu erzielen und zugleich zu beschweren, färbt man die Seide zuerst mit Pikrinsäure.

Baumwolle wird zuvor mit Tannin gebeizt. Einige nehmen auch eine Beize aus Schmack (12 Thle. auf 50 Thle. Garn) und chinesische Galläpfel. Nach G. Merz in Chemnitz soll sich Baumwolle und Wolle intensiv mit Jodgrün färben, wenn man die Stoffe vorher stark mit Zinnoxyd beizt, z. B. durch Einlegen der Baumwolle in Präparirsalz und darauf folgendes Durchnehmen durch Salmiaklösung.

Wolle nimmt Jodgrün im Gegensatz zu allen Theerfarben nicht auf und muss vorher mit Chlorzink, Tannin oder Galläpfelabkochung gebeizt werden.

Methylgrün [By]:

$$C_{27}H_{35}N_3Cl_3BrZn = C\begin{cases}[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2 \\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2.C_2H_5Br \\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2.Cl + ZnCl_2\end{cases},$$

ist das Zinkchloriddoppelsalz des Bromäthylhexamethylpararosanilinchlorhydrats und entsteht bei der Einwirkung von Bromäthyl auf Methylviolett. Der auch Aethylgrün genannte Farbstoff wurde 1866 von Holliday zuerst dargestellt.

---

[1]) Wagner's Jahresb. 1869, 621; 1870, 624.

Der Farbstoff bildet ein moosgrünes, krystallinisches Pulver, welches in Wasser leicht mit grünlichblauer Farbe löslich ist. Auf Zusatz von Salzsäure wird die wässerige Lösung erst grün, dann gelb. Natronlauge entfärbt dieselbe. In koncentrirter Schwefelsäure löst der Farbstoff sich mit gelber Farbe, welche erst bei sehr starker Verdünnung in Grün übergeht. Das Färben geschieht wie mit dem oben beschriebenen Methylgrün.

Anhang: Aldehydgrün.

Aldehydgrün: $C_{22}H_{27}N_3S_2O$, ist wahrscheinlich ein Derivat des Trichinolylmethans.

Lauth[1]) erhielt im Jahre 1861 bei der Einwirkung von Zinnchlorür oder anderen sauren Metallsalzen auf Lösungen von Fuchsin in Alkohol, Holzgeist, Essigsäure oder Aceton einen blauen Farbstoff und nahm an, dass derselbe aus Fuchsin und Aldehyd, welcher bei jenen Reaktionen entstehen soll, gebildet werde. Es gelang ihm auch, aus Fuchsin und Aldehyd einen blauen Farbstoff zu erhalten.

Löst man Fuchsin in Schwefelsäure, versetzt die Lösung mit Acetaldehyd und neutralisirt die Flüssigkeit nach längerem Stehen mit Natronlauge, so erhält man eine intensiv violettblaue oder bei längerem Kontakt eine rein blaue Lösung, aus welcher der Farbstoff durch Eindampfen und Zusatz von Salzsäure abgeschieden werden kann. Die Mutterlauge enthält erhebliche Mengen von Ammoniak. Ebenso wie Acetaldehyd wirken andere Aldehyde, Rautenöl etc. Ein violetter Körper kann auch mit Chloral: $CCl_3.COH$, erhalten werden, während das Chloralhydrat: $CCl_3.CH\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$, auf Fuchsin nicht einwirkt.

Der Farbstoff löst sich vollkommen in Wasser, Alkohol, Essigsäure und Glycerin mit blauer, ins Violette spielender Farbe und kann aus diesen Lösungen in glänzenden, broncefarbigen, krystallinischen Blättchen erhalten werden. Salzlösungen schlagen ihn vollständig nieder.

In koncentrirter Schwefelsäure, koncentrirter Salzsäure oder verdünnter Salpetersäure ist der Farbstoff mit gelber Farbe löslich, ebenso in ätzenden oder kohlensauren Alkalien. Bei der Neutralisation dieser Lösungen wird er unverändert abgeschieden. In Kochsalzlösungen ist er vollständig unlöslich. Gerbsäure fällt ihn in Form einer in Wasser unlöslichen, in Alkohol schwer löslichen Verbindung. Er widersteht dem Lichteinfluss weniger als die übrigen Anilinfarbstoffe, giebt indessen auf Seide, Wolle und Baumwolle sehr lebhafte Nüancen. Bei 200° wird dieses Anilinblau zersetzt.

Der so erhaltene Farbstoff ist äusserst unbeständig und lässt sich in der Färberei nicht verwenden. 1862 fand Cherpin, Werk-

---

[1]) Wagner's Jahresb. f. 1861, 565; f. 1862, 332; Bull. soc. chim. 1861, 78; Franz. Pat. v. 26. Juni 1861.

führer in der Färberei von Usèbe in Paris, dass der Farbstoff sich durch unterschwefligsaures Natrium in ein stabiles Grün überführen lasse.

Cherpin soll das unterschwefligsaure Natrium, als Mittel zum Fixiren des vergänglichen Anilinblaus auf Spinnfasern, auf Rath eines Photographen gewählt haben, welcher ihm jenes in der Photographie übliche Fixirmittel vorgeschlagen.

Der Farbstoff wurde 1862 von Usèbe[1]) in Frankreich patentirt und als vert d'Usèbe oder Aldehydgrün in den Handel gebracht. Von E. Lucius[2]) und H. Hirzel[3]) wurde er in England unter dem Namen Anilingrün patentirt.

Darstellung.

1. 300 g Rosanilin werden in
900 „ Schwefelsäure, welche aus 3 Thln. koncentrirter Säure und 1 Thl. Wasser besteht, aufgelöst und nach und nach mit
450 „ Aldehyd versetzt. Man erwärmt die Mischung auf dem Wasserbade, bis sie homogen geworden ist und eine Probe sich mit schön blaugrüner Farbe in angesäuertem Wasser auflöst. Die Masse wird alsdann in eine kochende Lösung von
900 „ unterschwefligsaurem Natron in
60 Liter Wasser gegossen, kurze Zeit mit Dampf gekocht und filtrirt. Die Flüssigkeit enthält die ganze Menge des grünen Farbstoffs, während eine graue Masse auf dem Filter bleibt. Die Flüssigkeit kann unmittelbar als Färbebad sowohl für Wolle als auch für Seide dienen.

2. 1 kg krystallisirtes, schwefelsaures Rosanilin wird in
2 „ englischer Schwefelsäure und
1/2 „ Wasser gelöst. Zu der erkalteten Mischung setzt man nach und nach
4 Liter einer koncentrirten Lösung von Aldehyd in Alkohol und rührt nach jedem Zusatz um. Nach einer halben Stunde ist die Reaktion beendigt. Die Lösung wird darauf in eine Auflösung von
4 kg unterschwefligsaurem Natron in
100 Liter Wasser gegossen und das Ganze 10 Minuten lang gekocht. Durch Filtriren wird die Lösung von einem blaugrauen Niederschlage getrennt.

3. 200 g Fuchsin,
140 „ Wasser,
400 „ Schwefelsäure 66°.

Das Fuchsin wird in einer Reibschale mit dem Wasser angerührt, und die Schwefelsäure langsam zugesetzt. Die Masse wird so lange gerührt, bis dieselbe nicht mehr schäumt (etwa eine Stunde), dann in einen Kolben gefüllt und langsam zugesetzt eine Mischung von:

---

[1]) J. pr. Ch. (1864) 92, 337. — [2]) Wagner's Jahresb. f. 1864, 538. — [3]) Ibid. 1864, 538.

400 g Aldehyd (69 bis 70 Proc.),
400 „ Wasser und
30 „ Spiritus.

Während des Zusatzes muss der Kolben zeitweise durch Eintauchen in kaltes Wasser abgekühlt werden.

Wenn alles zusammengegossen, wird unter Umschwenken durch Eintauchen des Kolbens in warmes Wasser erwärmt und von Zeit zu Zeit eine Probe herausgenommen. Ein Tropfen der Mischung, mit einem Glasstab in ein Reagensglas mit Wasser, welchem einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure zugesetzt sind, gebracht, muss eine grüne Lösung geben.

Vorher sind in einem Thontopfe 20 Liter heisses Wasser kochend gemacht; man löst darin 400 g unterschwefligsaures Natron auf, giesst dann das Reaktionsprodukt unter gutem Umrühren hinein und lässt das Ganze etwa fünf Minuten kochen. Nach mehrstündigem Stehen wird die Lösung des Farbstoffs zweimal filtrirt.

Um das Aldehydgrün in eine feste Form zu bringen, wird die Lösung entweder mit Chlorzink oder essigsaurem Natron oder Tannin gefällt. Es wurde früher als Paste in den Handel gebracht. Gewöhnlich stellten sich die Färber die Lösung des Farbstoffs selbst dar. Jetzt wird das Aldehydgrün kaum mehr angewendet.

Zur Darstellung des Aldehyds bringt man:

57 kg Kaliumdichromat und
61 „ Alkohol in ein bleiernes Destillationsgefäss und lässt langsam
72 „ Schwefelsäure gemengt mit
90 „ Wasser hinzufliessen.

Nach A. W. Hofmann[1]) kommt dem Aldehydgrün die Zusammensetzung $C_{22}H_{27}N_3S_2O$ zu. Es bildet in trocknem Zustande ein amorphes, in Alkohol wenig lösliches Pulver, welches nicht von Wasser, jedoch von einem Gemenge von Schwefelsäure und Alkohol aufgenommen wird.

Zum Färben wird das trockne Aldehydgrün mit der zwanzigfachen Menge Wasser zu einem feinen Brei angerieben und letzterer (1 Thl.) durch Zusatz von koncentrirter Schwefelsäure (2 Thln.) und Alkohol (50 bis 70 Thln.) gelöst. Von Seide und Wolle wird es mit der grössten Leichtigkeit aufgenommen. Auf Baumwolle ist es wohl kaum zur Anwendung gekommen und lässt sich auf dieser auch nur fixiren, wenn sie mit Albumin behandelt ist. Die mit Aldehydgrün erzielten Nüancen stehen den mit Methylgrün oder Jodgrün erhaltenen an Feuer nach.

---

1) Ber. (1870) 3, 761.

Vierunddreissigstes Kapitel.

Phenyl- und Tolylderivate des Rosanilins. — Phenylviolett. — Reginaviolett. — Azulin. — Methylblau. — Diphenylaminblau. — Anilinblau. — Methyldiphenylaminblau. — Toluidinblau.

d) Phenyl- und Tolylderivate der Rosaniline.

Beim Erhitzen von Anilin oder Toluidin mit Rosanilinen (bei Gegenwart von Essigsäure oder Benzoësäure) entstehen zunächst violette Farbstoffe (Mono- und Diphenyl- resp. Tolylrosaniline), welche bei weiterer Einwirkung des Anilins resp. Toluidins in blaue Farbstoffe übergehen.

Die direkt erhaltenen Substanzen sind in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich und werden daher als Spritviolett, resp. Spritblau bezeichnet. Durch Umwandlung in Sulfosäuren entstehen in Wasser lösliche Farbstoffe.

Geschichte. Die Einwirkung des Anilins auf Rosanilinsalze (essigsaures, oxalsaures, salzsaures, arsensaures Rosanilin) wurde zuerst 1860 von Ch. Girard und G. de Laire [1]) in dem Laboratorium von Pelouze studirt und dabei beobachtet, dass beim fünf- bis sechsstündigen Erhitzen der genannten Substanzen auf ca. 160° violette und blaue Farbstoffe gebildet werden. Die Entdecker liessen sich das Verfahren in Frankreich [2]) und England [3]) patentiren.

Etwas später wurden von Persoz, de Luynes und Salvétat [4]) durch dreissigstündiges Erhitzen von 16 Thln. Anilin mit 8 Thln. wasserfreiem Zinnchlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 180° statt Roth oder Violett ein sehr intensives und reines Blau erhalten.

---

[1]) Dingl. (1861) 162, 297. — [2]) Franz. Pat. vom 2. Januar 1861. — [3]) Engl. Pat. vom 12. Januar 1861. — [4]) Compt. rend. (1861) 52, 450, 700; Jahresb. 1860, 734; 1861, 949.

Renard frères und Franc in Lyon und Simpson, Moule und Nicholson in London stellten die Farbstoffe zuerst im Grossen dar. Von Verbesserungen der Methode sind die folgenden bemerkenswerth.

Monnet und Dury (Pat. v. Mai 1862) wendeten 1 Thl. Rosanilin, 1 Thl. koncentrirte Essigsäure und 3 Thle. Anilin an und erhitzten das Gemenge drei Stunden auf 160 bis 170°. Dasselbe Verfahren liess sich Nicholson für England (Engl. Pat. v. 24. Juni 1862) patentiren. Gilbee[1]) (Engl. Pat. v. 3. Juli 1862) erhitzte 1 Thl. Rosanilin mit 5 Thln. essigsaurem Anilin bis zur Blaubildung. Durch Auflösen des Reaktionsproduktes in koncentrirter Schwefelsäure erhielt er wasserlösliche Farbstoffe. A. Price[2]) (Engl. Pat. v. 10. Dec. 1862) bereitete ein Anilinblau durch Erhitzen eines Anilinsalzes (3 Thle.) einer organischen Säure (Essigsäure, Baldriansäure, Milchsäure, Benzoësäure, Weinsäure oder Oxalsäure) mit Fuchsin (1 Thl.) auf 150 bis 190°. Von anderen organischen Säuren wurden für die Blaubildung Oelsäure (Williams) und Stearinsäure (Watson) vorgeschlagen. Bolley empfahl besonders die in der Technik jetzt auch zu diesem Zwecke benutzte Benzoësäure. Wanklyn liess sich dieses Verfahren in England im November 1862 patentiren. Schlumberger[3]) nahm ein Patent auf die Anwendung der Essigsäure zur Blaudarstellung (Engl. Pat. v. 14. Januar 1863). Passavant[4]) in Brandfort wandte zur Bereitung seines Bleu de nuit Fuchsin (4 Thle.), Anilin (8 Thle.) und essigsaures Natrium (2 Thle.) an und erhitzte das Gemisch vier Stunden auf 250°. Levinstein stellte erst durch Erhitzen von 1 Thl. Fuchsin mit 3 Thln. Anilin auf 180° Violett und aus diesem durch Erhitzen mit $^1/_2$ Thl. essigsaurem Kalium auf 190° Blau dar.

Die wissenschaftliche Untersuchung des Anilinblaus wurde von A. W. Hofmann[5]) ausgeführt. Derselbe wies nach, dass bei der Einwirkung von Anilin (oder Toluidin) auf Rosanilin je nach den angewendeten Mengenverhältnissen, der Zeitdauer und der Temperatur unter Entweichen von Ammoniak — welches auch in den Fabriken beobachtet worden war — ein bis drei Wasserstoffatome des Rosanilins durch Phenyl- (resp. Tolyl-) Gruppen ersetzt werden können und so Mono-, Di- und Triphenylrosaniline (Mono-, Di- und Tritolylrosaniline) entstehen:

---

[1]) Dingl. (1863) **168**, 141. — [2]) Ibid. (1863) **170**, 219. — [3]) Ibid. (1864) **172**, 307. — [4]) Artus' Vierteljahrsschr. f. Chemie etc. (1864) 116. — [5]) Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1863, 437; Dingl. (1863) **170**, 58; Monit. scientif. 1863, 583; Bull. soc. chim. 1863, 524; Jahresb. f. 1863, 417; Ann. (1864) **132**, 160; J. pr. Ch. (1864) **93**, 208.

$C_{20}H_{21}N_3O + C_6H_5.NH_2 = NH_3 + C_{20}H_{20}(C_6H_5)N_3O,$
(Rosanilin) (Anilin) (Phenylrosanilin)

$C_{20}H_{21}N_3O + 2C_6H_5.NH_2 = 2NH_3 + C_{20}H_{19}(C_6H_5)_2N_3O,$
(Rosanilin) (Anilin) (Diphenylrosanilin)

$C_{20}H_{21}N_3O + 3C_6H_5.NH_2 = 3NH_3 + C_{20}H_{18}(C_6H_5)_3N_3O,$
(Rosanilin) (Anilin) (Triphenylrosanilin)

$C_{20}H_{21}N_3O + 3C_6H_4(CH_3)NH_2 = 3NH_3 + C_{20}H_{18}(C_6H_4.CH_3)_3N_3O.$
(Rosanilin) (Toluidin) (Tritolylrosanilin)

Diese Auffassung von der Konstitution des Anilinblaus und Toluidinblaus wurde durch das Verhalten dieser Körper bei der trocknen Destillation bestätigt, indem hierbei Diphenylamin, resp. Phenyltolylamin erhalten wurden.

Nach der Aufklärung der Konstitution des Rosanilins (vergl. S. 392) musste man die verschiedenen Arten der von A. W. Hofmann untersuchten phenylirten und tolylirten Rosaniline als Derivate des Diphenyltolylkarbinols auffassen und erhielt demnach folgende Formeln:

Monophenylrosanilin:

$$C(OH)\begin{cases}C_6H_3(CH_3)NH.C_6H_5\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{cases} \text{oder } C(OH)\begin{cases}C_6H_3(CH_3)NH_2\\C_6H_4.NH.C_6H_5,\\C_6H_4.NH_2\end{cases}$$

Diphenylrosanilin:

$$C(OH)\begin{cases}C_6H_3(CH_3)NH.C_6H_5\\C_6H_4.NH.C_6H_5\\C_6H_4.NH_2\end{cases} \text{oder } C(OH)\begin{cases}C_6H_3(CH_3)NH_2\\C_6H_4.NH.C_6H_5,\\C_6H_4.NH.C_6H_5\end{cases}$$

$$\text{Triphenylrosanilin: } C(OH)\begin{cases}C_6H_3(CH_3)NH.C_6H_5\\C_6H_4.NH.C_6H_5\\C_6H_4.NH.C_6H_5\end{cases},$$

$$\text{Tritolylrosanilin: } C(OH)\begin{cases}C_6H_3(CH_3)NH.C_6H_4.CH_3\\C_6H_4.NH.C_6H_4.CH_3\\C_6H_4.NH.C_6H_4.CH_3\end{cases}.$$

Die Salze und zwar vorzugsweise die salzsauren Salze der genannten Basen, welche aus letzteren und Säuren unter Austritt von 1 Mol. H_2O entstehen, bilden die eigentlichen (spritlöslichen) Farbstoffe. Da nun aber das technische Fuchsin, welches zu der Darstellung derselben dient, ein Gemenge von Rosanilin und p-Rosanilin ist, so ergiebt sich daraus, dass bei der Phenylirung oder Tolylirung desselben auch Phenyl- resp. Tolylderivate des p-Rosanilins gebildet werden müssen.

Das technische spirituslösliche Anilinblau (Chlorhydrat) ist demnach ein Gemenge der salzsauren Salze des Triphenyl-p-rosanilins und des Triphenylrosanilins.

Salzsaures Triphenyl-p-rosanilin:

$$C_{37}H_{30}N_3Cl = C\left\{\begin{array}{l}[1]C_6H_4[4]NH.C_6H_5 \\ [1]C_6H_4[4]NH.C_6H_5 \\ [1]C_6H_4[4]NH.C_6H_5.Cl\end{array}\right. .$$

Salzsaures Triphenyl-rosanilin:

$$C_{38}H_{32}N_3Cl = C\left\{\begin{array}{l}[1]C_6H_4 \quad [4]NH.C_6H_5 \\ [1]C_6H_4 \quad [4]NH.C_6H_5 \\ [1]C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[4]NH.C_6H_5 \\ [3]CH_3\end{array}\right.\end{array}\right\} .Cl.$$

Der letztere Farbstoff bildet den Hauptbestandtheil des aus gewöhnlichem Fuchsin gebildeten Spritblaus.

Aus dem Bestreben — analog wie bei dem Methylviolett — die Anwendung des Fuchsins zu umgehen und das Blau direkt herzustellen, ging das Diphenylaminblau hervor, welches durch Erhitzen von Diphenylamin mit Oxalsäure entsteht. Ob dieser Farbstoff ein Triphenyl-p-rosanilin ist, wofür er von Einigen gehalten wird, ist nicht festgestellt, da eine wissenschaftliche Untersuchung des Diphenylaminblaus nicht vorliegt.

Bildung. Die Beschaffenheit des Anilinöls und des Rosanilins, die Art der organischen Säure, die Mengenverhältnisse, die Höhe der Temperatur und die Dauer der Operation sind für die Nüance und die Ausbeute an Farbstoff von der grössten Bedeutung. Welche Rolle die hinzugesetzte organische Säure bei der Blaubildung spielt, ist bis jetzt noch nicht erkannt worden. In Anwendung sind Essigsäure, Benzoësäure, Salicylsäure, Stearinsäure, Oelsäure, Naphtoësäure und deren Salze gekommen. Im Grossen wird nur Benzoësäure oder Essigsäure, resp. essigsaures Natrium benutzt. Dikarbonsäuren sind nicht zu verwenden. Die Säure wird nach beendigter Reaktion unverändert wieder gewonnen. Die Menge der anzuwendenden Säure muss experimentell festgestellt werden. Sie steht in keinem Verhältniss zu der Zusammensetzung des Anilins und Rosanilins. Von Eisessig oder essigsaurem Natrium braucht man, wohl der Flüchtigkeit der Essigsäure wegen, mehr als die molekulare Menge.

Das reinste grünlichste Blau wird durch Erhitzen einer Rosanilinbase mit einem grossen Ueberschuss von reinstem Anilin (10 bis 20 Theilen) und reinster Benzoësäure erhalten. Das beste Blau giebt die aus Hippursäure dargestellte Harnbenzoësäure, welche aber heute wohl kaum mehr angewendet wird, weil dieselbe weit theurer ist als die aus den Abfällen von der Darstellung des Chlor-

benzyls, Benzaldehyds oder Benzotrichlorids gewonnene, stets etwas chlorhaltige Benzoësäure. Das erhaltene Anilinblau ist dann reines Triphenylrosanilin. Wird die Menge des Anilins bei der Blauschmelze verringert, die Schmelze in kürzerer Zeit gemacht, die Rosanilinbase durch Fuchsin oder die Benzoësäure durch Essigsäure ersetzt, so entstehen röthere Nüancen von Anilinblau, blauviolette oder gar violette Farbstoffe, welche ausser Triphenylrosanilin noch Monophenylrosanilin und Diphenylrosanilin enthalten. oder gar ausschliesslich aus einem oder einem Gemenge dieser beiden Farbstoffe bestehen.

Farbstoffe, welche den genannten drei Phenylderivaten des Rosanilins homolog sind, erhält man durch Einwirkung von Toluidinen oder einem Gemenge von Toluidin und Anilin auf Rosanilin.

Nach Nölting und Collin[1]) sind die aus Rosanilin und Benzoësäure mit einem der drei isomeren Toluidine erzeugten Farbstoffe ebenfalls blau. Auch β-Naphtylamin liefert einen blauen Farbstoff mit Rosanilin und Benzoësäure, während aus α-Naphtylamin ein Violett gebildet wird.

In allen Fällen wird von dem primären Monamin ein Ueberschuss angewendet, da die Base gleichzeitig als Lösungsmittel dient.

Nach Nölting und Collin kann man die Blaubildung auch in einer Lösung von Naphtalin vornehmen, jedoch bietet diese Methode keine technischen Vortheile.

Phenylviolett.

Unter den Namen Bleu de Paris, Bleu de Lyon, Phenylviolett (violet phenylique), Violet impérial rouge, Violet impérial bleu wurden seit September 1861 von der französischen Fabrik La Fuchsine, dann später von Simpson, Moule und Nicholson und anderen Fabriken Farbstoffe in den Handel gebracht, welche wesentlich aus Monophenyl- und Diphenylderivaten des Rosanilins bestanden. Das Violet impérial rouge enthielt mehr Monophenylrosanilin: $C_{26}H_{25}N_3O$ (freie Base), das Violet impérial bleu mehr Diphenylrosanilin: $C_{32}H_{29}N_3O$ (freie Base). Diese Substanzen wurden durch Erhitzen von Anilin mit Fuchsin oder durch kurzes Erhitzen von wenig Anilin mit Rosanilin und Essigsäure dargestellt. Sie geben wenig lebhaftere Färbungen als das Methylviolett, sind aber echter und namentlich widerstandsfähiger gegen Walke. Sie werden heute nur wenig angewendet. Ein zu dieser

---

[1]) Ber. (1884) 17, 258.

Klasse gehöriger Farbstoff ist das hier beschriebene, noch im Handel vorkommende **Reginaviolett** von **Brooke, Simpson** und **Spiller**.

$$\textbf{Reginaviolett:}\ C_{28}H_{25}N_3O_4 = C\begin{cases}[1]C_6H_4[4]NH[2]C_6H_4[1]CH_3\\ [1]C_6H_4[4]NH_2\\ [1]C_6H_4[4]NH_2-HC_2O_4\end{cases}.$$

Das von der englischen Firma **Brooke, Simpson** und **Spiller** in den Handel gebrachte Regina purple (Reginaviolett) wird durch Einwirkung des Echappés des Arsensäurefuchsinverfahrens auf ein Gemenge von Fuchsinbase und Essigsäure bei ca. 120° dargestellt und besteht demnach wohl grösstentheils aus dem Acetat des Monophenyl- resp. Mono-o-tolylrosanilins, gemengt mit den entsprechenden Derivaten des p-Rosanilins.

Der Farbstoff bildet ein grünes, in Wasser leicht mit rothvioletter Farbe lösliches Pulver. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung entsteht eine braune Färbung, welche beim Verdünnen mit Wasser blau wird. Natronlauge verursacht in der wässerigen Lösung einen braunen Niederschlag. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit brauner Farbe; auf Zusatz von Wasser entsteht eine braune Lösung. Erwärmt man den Farbstoff in einer Lösung von koncentrirter Schwefelsäure mit etwas Alkohol, so tritt der Geruch nach Essigäther auf.

Der Farbstoff findet beschränkte Anwendung in der Wollfärberei. Wolle wird durch denselben direkt violett gefärbt.

Von der Faser wird der Farbstoff durch Alkohol abgezogen. Ammoniak entfärbt die gefärbte Wolle.

Triphenyl-p-rosanilin.

$$\textbf{Azulin:}\ C_{37}H_{30}N_3Cl = C\begin{cases}C_6H_4.NH.C_6H_5\\ C_6H_4.NH.C_6H_5.HCl.\\ C_6H_4.N.C_6H_5\end{cases}$$

J. **Persoz** stellte im Jahre 1862 durch mehrstündiges Erhitzen von 5 Thln. Rosolsäure mit 6 bis 8 Thln. Anilin auf 180° einen blauen Farbstoff dar, welcher nach seiner Bildungsweise als ein unreines Triphenyl-p-rosanilin anzusprechen ist [1]). Ein Patent auf

[1]) Nach Versuchen des Verfassers lieferten 5 g Aurin, 10 g salzsaures Anilin und 100 g Anilin bei einstündigem Verschmelzen bei 180° nur 2,5 g Spritblau. Dasselbe sowie das daraus bei 70 bis 80° mit 5 Thln. Schwefelsäure erhaltene Wasserblau lieferte eine graublaue Nüance.

die Herstellung dieses Körpers wurde von Guinon, Marnas und Bonnet (Franz. Pat. vom Juli 1862) genommen. Rigoud in Lyon reklamirte später die Priorität der Entdeckung für sich. Der Farbstoff wird heute nicht mehr dargestellt.

Das Azulin oder Azurin bildet ein dunkelblaues, kupferglänzendes Pulver, welches in Wasser unlöslich, in Alkohol mit blauer Farbe löslich ist. Salzsäure ruft in der alkoholischen Lösung keine Veränderung hervor; Natronlauge bewirkt eine gelbrothe Färbung. In koncentrirter Schwefelsäure ist der Farbstoff mit braungelber Farbe löslich; beim Verdünnen mit Wasser fällt ein blauer Niederschlag, aus dem Sulfat bestehend, aus.

Methylblau: $$C_{37}H_{26}N_3S_3O_9Na_3 = C\begin{cases}[1]\,C_6H_3\begin{cases}[4]\,NH-C_6H_5\\ SO_3Na\end{cases}\\ [1]\,C_6H_3\begin{cases}[4]\,NH-C_6H_5\\ SO_3Na\end{cases}\\ [1]\,C_6H_3\begin{cases}SO_3Na\\ [4]\,N-C_6H_5\end{cases}\end{cases}$$

Der auch unter den Namen Methylblau MBI für Baumwolle [O], Brillantbaumwollblau grünlich [By], Methylwasserblau [B] in den Handel kommende Farbstoff ist das Natronsalz der Triphenyl-p-rosanilintrisulfosäure. Seine Darstellung geschieht aus dem p-Rosanilin in ganz analoger Weise wie die des Wasserblaus aus Rosanilin (s. u.). Der Farbstoff bildet ein dunkelblaues, in Wasser mit blauer Farbe lösliches Pulver. Salzsäure verändert die wässerige Lösung nicht. Natronlauge bewirkt eine rothbraune Lösung. In koncentrirter Schwefelsäure ist der Farbstoff mit rothbrauner Farbe löslich; beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine blaue Lösung. Das Methylblau dient zum Färben von Baumwolle. Dabei verfährt man wie bei Wasserblau.

Diphenylaminblau[1]).

Diphenylaminblau, spritlöslich:

$$C_{37}H_{30}N_3Cl\ (?) = C\begin{cases}C_6H_4.NH.C_6H_5\\ C_6H_4.NH.C_6H_5.HCl\\ C_6H_4.N.C_6H_5\ (?)\end{cases}$$

Wie bereits oben erwähnt wurde, ist die Zusammensetzung des Diphenylaminblaus — der nicht sulfurirte Farbstoff wird auch

[1]) Girard et de Laire, Franz. Pat. vom 21. Mai 1866; Traité des dérivés de la houille (1873), p. 591.

Bayrischblau spritlöslich oder Bleu direct genannt — noch nicht festgestellt. Einige halten es für Triphenylrosanilin, während dieses von Anderen bestritten wird.

Darstellung[1]). In einem kupfernen, mit doppeltem Mantel und Rührwerk versehenen Kessel werden 1 Thl. Diphenylamin und 2 Thle. Oxalsäure durch gespannten Dampf mehrere Stunden auf ca. 120 bis 125° unter Umrühren erhitzt. Nach beendigter Reaktion wird die erhaltene schwarzblaue Schmelze mit Wasser ausgekocht, wobei die unverändert gebliebene Oxalsäure in Lösung geht. Das nach dem Filtriren der wässerigen Lösung im Rückstande bleibende Gemenge von Diphenylaminblau und Diphenylamin wird in Alkohol aufgelöst und mit Salzsäure versetzt, wobei das Diphenylamin sich abscheidet. Letzteres wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, abgepresst und getrocknet. Aus der spirituösen Lösung wird durch Abdestilliren zunächst der Spiritus entfernt, dann das unverändert gebliebene Diphenylamin durch Destillation gewonnen. Von der nicht angegriffenen Oxalsäure wird nicht ganz die Hälfte des ursprünglich angewandten Quantums wiedergewonnen.

Der Farbstoff bildet ein braunes, nach Diphenylamin riechendes Pulver, welches in Wasser unlöslich, in Alkohol wenig löslich ist. Von koncentrirter Schwefelsäure wird es mit braungelber Farbe gelöst. Wasser fällt aus dieser Lösung einen blauen Niederschlag des Sulfats.

Alkaliblau D [A]: $C_{37}H_{28}N_3O_3SNa$ (?) $= C\begin{cases} C_6H_4.NH.C_6H_5 \\ C_6H_4.NH.C_6H_5 \\ C_6H_3\begin{cases} SO_3Na \\ N.C_6H_5 \end{cases} \end{cases}$ (?).

Der Farbstoff ist das Natronsalz der Monosulfosäure des Diphenylaminblaus.

Darstellung. Nach den Angaben von Schoop[2]) werden 10 Thle. Spritblau in 45 Thle. Schwefelsäure von 66° eingetragen und das Gemenge drei Stunden auf 60 bis 65° erhitzt. Schliesslich soll eine Probe sich in kaltem Wasser nur unvollständig lösen, in warmem Ammoniak aber klar löslich sein. Das Sulfurationsgemisch wird in Wasser gegossen, die abgeschiedene Säure abfiltrirt, ausgewaschen und in das Natronsalz umgewandelt.

Der Farbstoff bildet ein dunkelblaues, in kaltem Wasser unlösliches Pulver. Von kochendem Wasser wird der Farbstoff leicht mit blauer Farbe aufgenommen. Die Lösung riecht schwach nach Diphenylamin. Salzsäure scheidet aus der wässerigen Lösung einen blauen Niederschlag ab. Auf Zusatz von Natronlauge färbt die

---

[1]) Vergl. P. Schoop, Zeitschr. f. chem. Ind. 1887, 215. — [2]) Zeitschr. f. chem. Ind. 1887, 243.

wässerige Lösung sich grauviolett, beim Erwärmen rothbraun. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit rothbrauner Farbe; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein blauer Niederschlag ab. Das Alkaliblau D wird zum Färben von Wolle, wie das unten beschriebene Alkaliblau, benutzt.

Bayrischblau DSF [A]:

$$C_{37}H_{27}N_3O_6S_2Na_2\ (?) = C\left\{\begin{array}{l} C_6H_4.NH.C_6H_5 \\ C_6H_3\left\{\begin{array}{l} SO_3Na \\ NH.C_6H_5 \end{array}\right. \\ C_6H_3\left\{\begin{array}{l} SO_3Na \\ N.C_6H_5\ (?) \end{array}\right. \end{array}\right. .$$

Darstellung. Um aus dem spritlöslichen Diphenylaminblau einen zum Färben von Seide geeigneten, in Wasser löslichen Farbstoff herzustellen, rührt man nach Schoop [1]) 10 Thle. Spritblau allmählich in 45 Thle. Schwefelsäure von 66° ein. Die Temperatur steigt dabei gegen 45°; hierauf erwärmt man noch $1^1/_2$ Stunden auf 70 bis 75°. Eine herausgenommene Probe soll sich in kaltem Ammoniak mit grüner Farbe lösen. Die Schmelze wird in 4 bis 5 Thle. Wasser gegossen und der ausgefallene Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen. Hierauf wird der Rückstand mit Natronlauge bis zur Lösung behandelt, wodurch das Natronsalz der entstandenen Sulfosäure (wesentlich Disulfosäure) gebildet wird.

Der Farbstoff kommt als ein indigoblaues, in Wasser leicht mit blauer Farbe lösliches Pulver in den Handel. Auf Zusatz von Salzsäure färbt sich die wässerige Lösung dunkler, Natronlauge macht sie braunroth. In koncentrirter Schwefelsäure ist der Farbstoff mit gelbbrauner Farbe löslich; beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine blaue Lösung. Der Farbstoff dient zum Färben von Seide.

Bayrischblau DBF [A]:

$$C_{37}H_{26}N_3O_9S_3Na_3\ (?) = C\left\{\begin{array}{l} C_6H_3\left\{\begin{array}{l} SO_3Na \\ NH.C_6H_5 \end{array}\right. \\ C_6H_3\left\{\begin{array}{l} NH.C_6H_5 \\ SO_3Na\ (?) \end{array}\right. \\ C_6H_3\left\{\begin{array}{l} SO_3Na \\ N.C_6H_5 \end{array}\right. \end{array}\right. .$$

Darstellung. Zur Herstellung der Trisulfosäure des Diphenylaminblaus werden nach Schoop [2]) 20 kg Spritblau in 110 kg Schwefelsäure von 66° rasch eingetragen und auf 100° erhitzt. Man giesst hierauf in Wasser. Aus der sich abscheidenden Säure wird zuerst das Kalksalz und daraus das Ammoniaksalz, resp. Natronsalz dargestellt.

---

[1]) Zeitschr. f. chem. Ind. 1887, 243. — [2]) Zeitschr. f. chem. Ind. 1887, 244.

Der als blaues Pulver in den Handel kommende Farbstoff ist in Wasser mit blauer Farbe löslich; in Alkohol ist er unlöslich. Auf Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung tritt keine Veränderung ein; viel Salzsäure verursacht theilweise blaue Fällung. Natronlauge färbt die wässerige Lösung braunroth. In koncentrirter Schwefelsäure löst der Farbstoff sich mit brauner Farbe; beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung erst grün, dann blau. Der Farbstoff dient zum Färben von Baumwolle und Seide (s. Wasserblau).

Phenyl- und Tolylderivate des Rosanilins.

Triphenylrosanilin:

$$C_{38}H_{33}N_3O = C(OH)\begin{cases} [1]C_6H_3\begin{cases}[3]CH_3 \\ [4]NH.C_6H_5\end{cases} \\ [1]C_6H_4\ [4]NH.C_6H_5 \\ [1]C_6H_4\ [4]NH.C_6H_5 \end{cases}.$$

Die Salze dieser Base, welche man auch als Triphenyltripara-amidodiphenyltolylkarbinol bezeichnen kann, bilden den Hauptbestandtheil des spirituslöslichen Anilinblaus. Sie wurde von A. W. Hofmann [1]) durch Auflösen ihres Chlorhydrates in Alkohol, Versetzen mit Ammoniak und Eingiessen in Wasser als ein weisser Niederschlag, welcher sich leicht unter Blaufärbung verändert, erhalten und analysirt [2]). Die Base ist leicht in Alkohol, schwerer in Aether löslich; diese Lösungen besitzen eine schwach röthliche Färbung. Bei 100° getrocknet bildet sie eine braune, theilweise geschmolzene Masse. Durch Reduktionsmittel wird sie in Triphenylleukanilin übergeführt. Bei der trockenen Destillation entsteht Diphenylamin. Mit Schwefelsäure werden die unten beschriebenen wasserlöslichen Sorten von Anilinblau erhalten.

---

[1]) Ann. (1864) 132, 160. — [2]) Die Analyse der Base des Anilinblaus gab nach einer Privatmittheilung von Herrn A. W. Hofmann folgende Zahlen:

1. 0,2669 gaben bei 100° getrocknet und mit chromsaurem Blei verbrannt 0,8135 CO_2 und 0,1452 g H_2O.
2. 0,9120 bei 100° getrocknet gaben 65 ccm N bei 761 mm Barometerstand und 20°.

	Berechnet	Gefunden
C_{38}	83,36	83,13
H_{33}	6,03	6,04
N_3	7,69	8,17
O	2,92	

Anilinblau, spritlöslich:

$$C_{38}H_{32}N_3Cl = C\left\{\begin{array}{l}[1]\,C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[4]\,NH{-}C_6H_5\\ [3]\,CH_3\end{array}\right.\\ [1]\,C_6H_4\ \ [4]\,NH{-}C_6H_5\\ [1]\,C_6H_4\ \ [4]\,NH.C_6H_5.Cl\end{array}\right.$$

Der auch unter den Namen Gentianablau 6B [A], Spritblau O [B], Opalblau [C], Bleu de nuit, Bleu lumière, Feinblau in den Handel kommende Farbstoff bildet ein Gemenge der Chlorhydrate, Sulfate oder Acetate des Triphenylrosanilins und Triphenylpararosanilins, worunter die Salze des Triphenylrosanilins den Hauptbestandtheil ausmachen.

Darstellung. Bei der Darstellung des spritlöslichen Anilinblaus, welches das Ausgangsmaterial für Alkaliblau und Wasserblau bildet, ist zu berücksichtigen, dass das reinste Blau (Triphenylrosanilin) nur durch genügend langes Verschmelzen von reiner Fuchsinbase mit Benzoësäure und einem grossen Ueberschuss von reinem Anilin erhalten werden kann. Bei kürzerem Erhitzen, Anwendung von Fuchsin und essigsaurem Natron, orthotoluidinhaltigem Anilin, wenig Anilin entstehen rothstichige Blaus, welche bei der Sulfuration rothstichige wasserlösliche Farbstoffe liefern. Früher, als man mit weniger Anilin und weniger reinen Materialien arbeitete, wurden die erhaltenen direkten Blaus durch Auskochen mit Alkohol gereinigt.

Als Beispiele für die fabrikmässige Herstellung verschiedener Marken von Anilinblau mögen folgende dienen.

1. Grünstichblau[1]). Materialien: Reinstes Blauanilin (Blauöl), nur schwach gefärbt, von reinem Geruch und einem normalen Wassergehalt; zwischen 180 bis 182,5° müssen 97 Vol.-Proc. übergehen. Das Rosanilin (Base), aus reinstem Fuchsin mit Blaustich, durch Ammoniak oder Kalk abgeschieden, darf keinen Arsengehalt zeigen und muss in Alkohol und in Ammoniak vollständig löslich sein. Reine Benzoësäure.

Für einen Ansatz von

25 kg . . . . Rosanilin,
250 „ . . . . Anilin,
3 „ . . . . Benzoësäure

wendet man einen Schmelzkessel von 500 Liter Inhalt an, welcher aus Gusseisen besteht; er wird entweder in einem Oelbade oder durch direktes Feuer geheizt. Im letzteren Falle ist er mit einem bis zu $1/_3$ der Höhe reichenden Schutzmantel aus 5 mm starkem Eisenblech umgeben. Auf den Kessel wird ein passender Deckel aufgesetzt, mit Hanf und Mennige oder durch Gummiring gedichtet und endlich mit Schrauben befestigt. In der Mitte des Deckels ist eine Stopfbüchse angebracht, durch welche ein Rührer bis auf die tiefste Stelle des Kessels herabgeht. Der Deckel enthält ausserdem Oeffnungen für ein Thermometer und zum Probenehmen, ferner für ein Rohr, das zu einer Kühlschlange führt, und zwei andere Oeffnungen, von denen die eine mit einer Druckpumpe in Verbindung steht; durch die

---

1) Vergl. besonders Dingl. (1878) 230, 162, 241, 342.

andere reicht ein Rohr bis auf den Boden des Kessels. Durch dasselbe wird die fertige Schmelze in die Fällungsgefässe gedrückt.

Bei grösseren Kesseln empfiehlt es sich, in dem Deckel noch ein Mannloch anzubringen. Ferner ist die Abdruckröhre, welche zu der Kompressionspumpe führt, mit einem Manometer zu versehen.

Für kleineren Betrieb kann man vom Rührer mit Dampfkraft und vom Hinüberdrücken durch Luftdruck absehen.

Der Verlauf der Operation ist folgender. Man bringt das Anilin, Rosanilin und $^5/_6$ oder $^6/_7$ der Benzoësäure in den Kessel und erhitzt unter beständigem Umrühren auf 180°. Sobald diese Temperatur erreicht ist, trägt man nach und nach den Rest der Benzoësäure ein, worauf kräftiges Aufsieden und stärkere Ammoniakentwickelung erfolgt. Das übergehende Anilin und Ammoniakwasser wird durch eine Kühlschlange abgeleitet. Das erstere wird bei späteren Operationen wieder verwendet, das Ammoniakwasser giebt man meistens verloren. Der Process dauert, wenn man die oben angegebenen Mengenverhältnisse anwendet, acht bis neun Stunden. Durch Herausnehmen von Proben und Vergleichen derselben unter einander oder mit einer Probe früherer Darstellung von bekanntem Gehalt in alkoholischer, mit Essigsäure angesäuerter Lösung ermittelt man, ob die gewünschte Farbe schon erreicht ist. Dabei ist zu berücksichtigen, dass auch während der Abkühlung der Blaubildungsprocess noch fortschreitet. Die herausgenommene Probe wird auf einen Porcellanteller oder eine Glasscheibe gebracht und mit Alkohol und Essigsäure behandelt.

Ist die gewünschte Nüance gebildet, so entfernt man das Feuer und lässt den Kessel erkalten. Mittlerweile wird die Quantität des übergegangenen Anilins festgestellt und danach berechnet, wie viel Salzsäure (32 Proc.) zum Neutralisiren des unverbundenen Anilins und Abscheidung des Blaus als salzsaures Salz nothwendig ist.

Man rührt auch während des Abkühlens das Gemisch, um das Zusammenballen desselben zu verhindern, und drückt dann die noch warme Lösung von Anilinblau in Anilin mit Hülfe der Kompressionspumpe in die Fällungsbütte über.

Zur Fällung des Anilinblaus wird die gebildete anilinhaltige Schmelze mit Salzsäure zusammengebracht, wobei unverändertes Rosanilin, salzsaures Anilin und Benzoësäure in Lösung gehen, während das salzsaure Triphenylrosanilin abgeschieden wird.

Man lässt die Schmelze in feinem Strahle unter beständigem Umrühren in die mit Salzsäure beschickte Fällungsbütte einfliessen und darauf durch das Filtertuch laufen. Es ist empfehlenswerth, das Filtriren durch Saugen mittelst einer Luftpumpe zu beschleunigen.

Das auf dem Filtertuch bleibende Blau bildet, wenn die Fällung gelungen ist, einen äusserst feinkörnigen Schlamm, welcher zunächst von der Mutterlauge durch eine hydraulische Presse befreit, dann wieder in der Fällungsbütte mit Salzsäure digerirt, mit Wasser verdünnt, filtrirt und so lange ausgewaschen wird, bis von Salzsäure und Anilin im Filtrate nichts mehr nachweisbar ist. Der Rückstand wird schliesslich auf Trockenbleche vertheilt und bei 60° getrocknet, wobei man ihn als braungrünliches, staubiges Pulver erhält.

Die Filtrate und Waschwässer scheiden beim Erkalten noch etwas Blau (Rückstandblau) und die Benzoësäure ab, welche entfernt und leicht von einander getrennt werden können. Das Filtrat liefert mit Kalk und Destillation mit Wasserdampf das unverändert gebliebene Anilin.

Die Ausbeute an Blau beträgt aus 25 kg Rosanilin 34 bis 35 kg reines Blau (statt theoretisch 44,3 kg) und 2 bis 4 kg Rückstandblau.

Wenn man mit weniger Anilin gearbeitet hat und doch ein Blau in feinvertheiltem Zustande gewinnen will, so lässt man die bis auf 50° abgekühlte Schmelze in das gleiche Gewicht Alkohol (von 90 Proc.) einfliessen, fällt dann mit Salzsäure, filtrirt auf dem Saugfilter nach völligem Erkalten und wäscht mit Alkohol und Salzsäure, endlich mit Wasser nach. Man erhält zwar so ein Blau, das dem obigen in keiner Weise nachsteht, aber man hat Verlust an Feinblau, welches mit in die spirituöse Lösung ging, ferner einen Verlust von 3 bis 4 kg Alkohol auf 1 kg Blau zu rechnen und muss ausserdem noch einen besonderen Apparat zur Wiedergewinnung des überdies schwächer gewordenen Alkohols besitzen.

War das Ausgangsmaterial gut und die Leitung der Operation richtig, so bedarf das Blau keiner weiteren Reinigung mehr.

Lichtblau für Seide[1]).

10 kg . . . . Rosanilin,
8 „ . . . . Eisessig,
4 „ . . . . benzoësaures Kali und
80 „ . . . . Anilin

werden erhitzt und nach Beendigung der Reaktion mit

80 kg . . . . Salzsäure

abgeschieden, dann ausgekocht, filtrirt und getrocknet. Das erhaltene Produkt wird darauf mit

250 kg . . . . Spiritus

behandelt und filtrirt. Die Ausbeute beträgt 10 kg Prima Lichtblau und 4 kg Blau für Wolle.

Lichtblau für Wolle[2]).

15 kg . . . . Fuchsin,
5 „ . . . . essigsaures Natron und
36 „ . . . . Anilin

werden erhitzt. Die Schmelze wird mit 75 kg Salzsäure behandelt. Ausbeute 16 kg Blau für Wolle.

Grünlich B[3]).

5 kg . . . . Fuchsin,
25 „ . . . . Anilin,
2 „ . . . . essigsaures Natron und
100 g . . . . Benzoësäure

werden zuerst zwei Stunden auf 185°, dann zwei Stunden auf 200° erhitzt. Hierauf fügt man

1 Liter Alkohol hinzu und scheidet das Blau mit
37,5 kg Salzsäure ab.

---

[1]) Privatmittheilung. — [2]) Privatmittheilung. — [3]) Privatmittheilung.

Feines grünliches Blau (Bleu vert extra).

1 kg . . . . Rosanilin,
8 „ . . . . Anilin,
½ „ . . . . essigsaures Natron und
100 g . . . . Benzoësäure

werden eine Stunde auf 180 bis 200°, dann noch eine Stunde auf 200 bis 220° erhitzt. Der Farbstoff wird durch Zusatz von

2 Liter Alkohol und
12,5 kg Salzsäure abgeschieden.

2. Rothstichblau. Bei der Darstellung des Rothstichblaus (Anilinblau R, Anilinblau 2 R) geht man nicht von der freien Base Rosanilin, sondern von dem Fuchsin aus und erhitzt dasselbe mit einem geringeren Ueberschuss von Anilin und mit wasserfreiem Natriumacetat oder seltener Natriumbenzoat. Die Methode der Fabrikation und Reinigung des Blaus ist dieselbe, wie sie oben bei dem Grünstichblau angegeben wurde.

Als Beispiel mögen hier folgende Ansätze angegeben werden:

a)

Nr.	Fuchsin	Natriumacetat		Anilin		Nüançe
		wasserfrei	krystallisirt	Siedepunkt	Gewichtsmenge	
1	1	0,25	—	180 bis 183°	5	röthlichblau
2	1	0,25	—	180 „ 185°	3	parmablau
3	1	0,25	—	180 „ 210°	3	dito
4	1	—	1,00	180 „ 210°	2	violettblau

b) Parma, bläulich [1]).

60 kg . . . . Fuchsin,
20 „ . . . . essigsaures Natron und
72 „ . . . . Anilin für Blau

werden 2 bis 2½ Stunden auf 175° erhitzt. Hierauf wird der Kessel vom Feuer genommen und die Schmelze nach dem Erkalten mit

72 kg . . . . Salzsäure

versetzt und erhitzt. Es scheidet sich der Farbstoff als Kuchen ab. Derselbe wird abgehoben, gemahlen, mit Wasser ausgekocht und der Rückstand getrocknet. Die Ausbeute beträgt 69 kg.

c) Violett, bläulich [2]).

60 kg . . . . Fuchsin,
20 „ . . . . essigsaures Natron und
60 „ . . . . Anilin

1) Privatmittheilung. — 2) Privatmittheilung.

werden auf 175° erhitzt. Der Farbstoff wird mit

60 kg : . . . . Salzsäure abgeschieden.

d) Rothblau[1]).

5 kg . . . . Fuchsin,
2 „ . . . . essigsaures Natron und
8 „ . . . . Anilin

werden 2 bis 2¼ Stunden auf 175° erhitzt; der Farbstoff wird durch Zusatz von

12 kg . . . . Salzsäure und
3 „ . . . . Wasser abgeschieden.

Das Chlorhydrat des Triphenylrosanilins bildet im trockenen Zustande ein graugrünes, in Wasser, Aether, Benzol oder Petroleum unlösliches, in Alkohol schwer lösliches Pulver, welches beim Trocknen bei 100° braun wird. In Methylalkohol oder Amylalkohol ist das Salz ebenfalls löslich; von Anilin, Phenol, Nitrobenzol oder Eisessig wird es leicht aufgenommen. Aus Alkohol krystallisirt es in undeutlich krystallinischen Körnern. Verdampft man eine alkoholische Lösung, so bleibt der Farbstoff als dünne Schicht mit kupferigem Glanz zurück. Das bromwasserstoffsaure Salz verhält sich dem Chlorhydrat ganz ähnlich. Das Acetat: $C_{40}H_{35}N_3O_2$, welches bisweilen im Handel vorkommt, ist löslicher in Alkohol als das salzsaure Salz. Auch das Nitrat ist löslicher als die letztere Verbindung. Das in grösseren Mengen zur Papierfärberei hergestellte Sulfat: $C_{76}H_{64}N_6SO_4$, kommt als Paste in den Handel. Es ist in Alkohol schwer löslich. Salzsäure verursacht in der alkoholischen Lösung des Anilinblaus keine Veränderung. Natronlauge färbt die Lösung braun. Von koncentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit braungelber Farbe gelöst; beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein blauer Niederschlag des Sulfates.

Anwendung. Der grösste Theil des hergestellten Triphenylrosanilins dient zur Darstellung des wasserlöslichen Blaus. Man bedient sich jedoch der feineren Sorten des Spritblaus, um auf Seide helle Töne hervorzubringen, da man letztere mit den wasserlöslichen Blaus nicht so rein erhält. Für Wolle eignet es sich besonders, wenn walkechte Farben in der Tuchfärberei erzielt werden sollen.

Um die Güte eines Anilinblaus durch einen Färbeversuch zu prüfen, löst man 0,1 g des Blaus in 100 ccm Alkohol; es müssen dann 5 g Wolle in einem Bad von ca. 1 Liter (mit 1 ccm koncentrirter Schwefelsäure angesäuert) mit 5 bis 7 ccm dieser Lösung klar und stark ausgefärbt werden. Die Ausfärbung geschieht fast

[1]) Privatmittheilung.

augenblicklich; man setzt die Farblösung allmählich zu und führt die Wolle gut um.

Das Färben mit Anilinblau (Spiritusblau) geschieht in folgender Weise. Der Farbstoff wird in der 40- bis 50fachen Menge Weingeist unter Zusatz von ganz wenig Schwefelsäure gelöst. Seide wird im gebrochenen Bastseifenbade gefärbt, langsam zum Kochen getrieben und dann mit Schwefelsäure oder Weinsäure avivirt. Wolle wird in saurer, mit Schwefelsäure oder Alaun, auch mit Weinstein angesäuerter Flotte unter längerem, mässigem Kochen gefärbt. Etwas Zinnchlorid trägt zur Hebung der Nüance bei. Für 10 kg Wolle verwendet man z. B. eine Beize, die aus 1 kg Alaun, 500 g Zinnchlorid und 500 g Weinstein besteht. Hierauf wird die Lösung von so viel Anilinblau, als zur Hervorbringung der gewünschten Nüance nöthig ist, zugegeben und die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt. Man entfernt den Schaum, der sich auf der Oberfläche bildet, vollständig, taucht die Wolle ein, bewegt sie in der Flüssigkeit, und erhitzt letztere schnell zum Sieden. Zur Erhöhung des Siedepunktes werden indifferente Salze, wie Glaubersalz, Bittersalz oder Kochsalz, hinzugegeben. Schliesslich wird die Wolle herausgehoben und gespült. Baumwolle wird gebleicht und auf ein warmes Seifenbad (500 g Marseiller Seife auf 5 kg Garn) gestellt, mehrmals umgezogen, herausgewunden, auf ein kaltes Bad von essigsaurer Thonerde gebracht, wieder herausgewunden und zurück auf das Seifenbad, dann wieder auf die essigsaure Thonerde gebracht; so auf jedem Bade drei Züge. Die so gebeizte und abgewundene Baumwolle wird dann in frischem Bade gefärbt, wobei man die Temperatur von lauwarm bis zur Siedehitze steigen lässt. Baumwolle kann auch mit Tannin gebeizt und dann unter Zusatz von Alaun gefärbt werden.

Das Drucken mit Anilinblau wird auf Wolle und Seide wie mit Fuchsin ausgeführt. Man verdickt den Farbstoff mit Traganthschleim, druckt und dämpft die bedruckte Waare. Für Druck von Wolle löst man z. B.

40 g Anilinblau in
1000 „ Alkohol unter Erwärmen, setzt
500 „ Wasser zu, filtrirt und verdickt mit
6000 „ Gummiwasser.

Seltener wird Baumwolle mit Anilinblau bedruckt. In diesem Falle wird der Farbe Albumin zugesetzt und durch Dämpfen fixirt. Für Aetzdruck wendet man, wie bei Fuchsin, Zinkstaub an.

Sulfosäuren des Triphenylrosanilins.

Das gewöhnliche Anilinblau (Triphenylrosanilinchlorhydrat) ist unlöslich in Wasser und wird nur schwer von kochendem Alkohol aufgenommen. Die Anwendung desselben war in Folge dessen eine beschränkte und erstreckte sich namentlich auf die Seidenfärberei. Aber schon früh (Nicholson, engl. Pat. 1. Juni 1862, Gilbee, engl. Pat. 3. Juli 1862) fing man an, durch Erhitzen des Anilinblaus mit Schwefelsäure wasserlösliche blaue Farbstoffe darzustellen, welche später [1]) als die Sulfosäuren des Triphenylrosanilins erkannt wurden. Dieselben oder vielmehr ihre Salze führen im Allgemeinen die Namen Lösliches Blau, Nicholsonblau oder Alkaliblau. Mit der letzteren Bezeichnung belegt man jetzt das Natronsalz der Monosulfosäure. Von den Polysulfosäuren wird meistens das Ammoniaksalz dargestellt, seltener auch Natronsalz und Kalksalz, und bezeichnet man dann diese Salze als Wasserblau, Chinablau etc.; geringere Qualitäten heissen Marineblau.

Die Farbstoffe erscheinen je nach dem angewendeten Anilinblau (B bis 6 B) und der Anzahl der darin vorhandenen Sulfogruppen in verschiedenen Nüancen; sie nehmen an Löslichkeit zu, je mehr Sulfogruppen eingeführt werden. Bis jetzt ist eine Mono-, Di-, Tri- und Tetrasulfosäure erhalten worden. Aber je mehr Sulfogruppen eintreten, desto mehr büsst der Farbstoff an Schönheit und Echtheit ein.

Zur Darstellung der Sulfosäuren werden die verschiedenen Arten von Anilinblau zunächst mit der fünf- bis sechsfachen Menge koncentrirter Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. in Steinguttrögen, welche zum Schutz von Kupfergefässen umgeben sind, oder bei grösseren Ansätzen in emaillirten oder ausgebleiten, gusseisernen Kesseln eingerührt und dadurch in Lösung gebracht. Dann wird von Neuem gewöhnliche koncentrirte Schwefelsäure oder ein Gemenge von gleichen Theilen gewöhnlicher und rauchender Säure zugesetzt und erwärmt. Je nach der Höhe der Temperatur entsteht entweder Monosulfosäure oder Polysulfosäure. In welche der sechs Benzolreste hierbei die Sulfogruppen treten, ist nicht festgestellt. Weder die Sulfosäuren noch ihre Salze sind bisher in krystallinischem Zustande, sondern nur als blaue oder bräunlich-blaue, oft goldglänzende Pulver erhalten worden.

---

[1]) A. W. Hofmann, Neues Handwörterbuch der Chemie I, 627; Bulk, Ber. (1872) 5, 417.

Einen automatisch arbeitenden Apparat zur Darstellung von Anilinblausulfosäuren, sowie ähnlicher Körper hat sich A. Ehrhardt [1]) patentiren lassen.

$$\textbf{Alkaliblau:}\ C_{38}H_{30}N_3SO_3Na = C\begin{cases} C_6H_2\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ CH_3 \\ SO_3Na \end{cases} \\ C_6H_4.NH.C_6H_5 \\ C_6H_4.N.C_6H_5 \end{cases}.$$

Der im Handel auch unter den Namen Nicholsonblau, Alkaliblau extra I [A], [M], Bleu soluble, Lösliches Anilinblau vorkommende Farbstoff ist das Gemenge der Natronsalze der Triphenylrosanilinmonosulfosäure und Triphenylpararosanilinmonosulfosäure, unter welchen das erstere den überwiegenden Bestandtheil ausmacht.

Darstellung. 1 Thl. Anilinblau wird in 5 bis 6 Thln. gewöhnlicher koncentrirter Schwefelsäure aufgelöst, dann mit 4 bis 5 Thln. Schwefelsäure von derselben Koncentration oder einem Gemisch von gewöhnlicher und rauchender Säure versetzt und schliesslich auf ca. 35° erwärmt. Die einzuhaltende Temperatur richtet sich übrigens nach der Art des Blaus. Die rötheren Nüancen sind „härter" und bedürfen höherer Temperatur. Durch Versuche in kleinerem Maassstabe wird das Mengenverhältniss von Schwefelsäure zu dem Blau und die Temperatur vorher festgestellt. Nach Beendigung der Reaktion wird die braungelbe schwefelsaure Lösung nach und nach in die 10- bis 20fache Menge Wasser eingetragen, wobei die Monosulfosäure, die auch in reinem Wasser unlöslich ist, abgeschieden wird. Man filtrirt mit einer Filterpresse und wäscht mit Wasser aus. Schwefelammonium verwandelt die Säure in die entsprechende Triphenylleukanilinmonosulfosäure, welche einen weissen, flockigen, in Wasser und Säuren unlöslichen, in Alkalien und Alkohol löslichen Niederschlag bildet.

Die Alkalisalze der Monosulfosäure des Anilinblaus sind in Wasser leicht mit wenig intensiver Farbe löslich, die Salze der Erden und schweren Metalle sind darin unlöslich. In der Technik wird das Natronsalz dargestellt, welches als Alkaliblau in den Handel kommt und vorzugsweise zum Färben von Wolle dient. Man erhält es dadurch, dass man die noch feuchte Sulfosäure mit der entsprechenden Menge Soda (1 Thl. Spiritusblau erfordert 0,2 Thle. kalcinirte oder 0,54 Thle. krystallisirte Soda) oder Natronlauge zusammenbringt und das Salz zur Trockne bringt. Das Verdampfen grösserer Mengen von Lösung lässt sich dadurch umgehen, dass man die Lösung des Salzes mit Kochsalz versetzt, wodurch der Farbstoff abgeschieden wird und so leicht durch Abpressen von der Mutterlauge befreit werden kann. Die letzten Spuren von Kochsalz werden durch kleine Mengen kalten Wassers entzogen. Das bei ca. 50° getrocknete Alkaliblau wird durch Mahlen in Kugelmühlen in ein feines Pulver übergeführt. Es enthält dann noch 6 bis 8 Proc. Wasser (wie es scheint chemisch gebunden). Seine Farbe ist um so lichtblauer, je grüner das angewendete Blau war und je alkalireicher die Verbindung gefällt wurde.

[1]) D. R.-P. Nr. 13 685 vom 19. August 1880 (erloschen); Ind. (1881) 4, 222.

Der Farbstoff bildet ein hellblaues oder dunkelblaues Pulver, welches sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser (in 5 Thln.) auflöst. Auch in Alkohol ist der Farbstoff etwas löslich. Beim Versetzen der Lösung mit Essigsäure wird erstere blau, beim Kochen scheidet sich die freie Sulfosäure als blauer Niederschlag ab. Fügt man Salzsäure zu einem Alkaliblau, so fällt die Triphenylrosanilinmonosulfosäure als blauer Niederschlag aus; die darüber stehende Flüssigkeit muss farblos sein, anderenfalls enthält das Alkaliblau Di- oder Trisulfosäuren. Natronlauge färbt die Lösung rothbraun. In koncentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit rothbrauner Farbe.

Anwendung. Das Alkaliblau dient fast ausschliesslich zur Herstellung eines reinen, brillanten Blaus auf Wolle und Seide. Für Baumwolle wird es kaum angewendet, zumal es mit sauren Beizen, ohne ausgefällt zu werden, nicht vermischt werden kann.

Auf Wolle und Seide wird es aus schwach alkalischer (5 Proc. Soda), kochender Lösung gefärbt. Dabei entzieht die Faser — besonders in Gegenwart von Borax [1]) oder Wasserglas — der wässerigen Lösung das Alkaliblau und hält es so fest, dass es nicht durch Waschen mit Wasser entfernt werden kann. Durch Eintauchen der so vorgerichteten mattblau gefärbten Faser in ein Säurebad [2]) (Absäuren) wird die blaue Farbe hervorgerufen. Beim Färben mit Alkaliblau ist ferner zu berücksichtigen, dass kalkhaltiges Wasser nicht angewendet werden darf, weil bei dem hohen Molekulargewicht der Säure schon durch geringe Mengen von Kalk bedeutende Mengen von Farbstoff als unlösliches Kalksalz niedergeschlagen werden. Kalkhaltiges Wasser kann durch Kochen mit etwas Zinnsalz brauchbar gemacht werden. Zur Herstellung von Mischfarben ist das Alkaliblau bei dem eigenthümlichen Färbeverfahren nicht gut geeignet.

$$\textbf{Wasserblau:}\quad C_{33}H_{28}N_3O_9S_3Na_3 = C\left\{\begin{array}{l} C_6H_2\left\{\begin{array}{l} NH.C_6H_5 \\ CH_3 \\ SO_3Na \end{array}\right. \\ C_6H_3\left\{\begin{array}{l} NH.C_6H_5. \\ SO_3Na \end{array}\right. \\ C_6H_3\left\{\begin{array}{l} SO_3Na \\ N.C_6H_5 \end{array}\right. \end{array}\right.$$

Der aus reinem Triphenylrosanilin hergestellte Farbstoff kommt unter den Namen *Wasserblau 6B extra* [A], *Opalblau* [C],

---

[1]) Auf 5 kg Stoff nimmt man 150 g Borax. — [2]) 50 g Schwefelsäure im Liter enthaltend.

Wasserblau O [B], Chinablau [A], Baumwollenblau, Bleu marin in den Handel und besteht aus dem Natronsalz, Ammoniaksalz oder Kalksalz der Triphenylrosanilin- und Triphenylpararosanilintrisulfosäure mit geringen Mengen der entsprechenden Disulfosäuren. Aus rötheren Marken des spritlöslichen Anilinblaus werden natürlich röthere Wasserblaus hergestellt.

Darstellung. Die Sulfurirung des Anilinblaus geschieht mit etwa 4 Thln. Schwefelsäure bei 100°. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich die Sulfosäure ab, welche in die verschiedenen Salze nach bekannten Methoden umgewandelt wird.

Ueber die Herstellung und Unterschiede der Di-, Tri- und Tetrasulfosäure des Triphenylrosanilins liegen folgende Beobachtungen von Bulk vor.

Triphenylrosanilindisulfosäure: $C_{38}H_{29}N_3.(SO_3H)_2$, bildet sich, wenn Triphenylrosanilin mit der vierfachen Menge Schwefelsäure mehrere Stunden bei 100° erhitzt wird. Sie ist in reinem Wasser löslich, aber in angesäuertem unlöslich und muss daher mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen werden. Die Lösung im überschüssigen Alkali ist rothgelb.

Triphenylrosanilintrisulfosäure: $C_{38}H_{28}N_3.(SO_3H)_3$, wird erhalten, wenn man 1 Thl. Anilinblau mit 4 Thln. gewöhnlicher und 2 Thln. rauchender Schwefelsäure einige Zeit auf 100° erwärmt. Da die Säure sowohl in reinem als auch in angesäuertem Wasser löslich ist, so ist es nöthig, erst mit Hülfe von Kalk oder Baryt ihr in Wasser lösliches Salz darzustellen und dieses von Gyps, resp. schwefelsaurem Baryt zu trennen. Hierauf wird der Ueberschuss von Kalk oder Baryt mit Kohlensäure abgeschieden, aus der Lösung durch Zusatz von Soda das Natronsalz bereitet, abfiltrirt und eingedampft. Die alkalischen Lösungen der Säure bleiben auch bei einem Ueberschuss an Alkali farblos.

Triphenylrosanilintetrasulfosäure: $C_{38}H_{27}N_3.(SO_3H)_4$, entsteht beim Erhitzen von Anilinblau mit einem grossen Ueberschuss von Schwefelsäure bei 100 bis 140°. Sie wird auf dieselbe Weise wie die vorhergehende Verbindung gereinigt. Ihre Salze, selbst die der alkalischen Erden und schweren Metalle, sind in Wasser sehr leicht löslich. Sie findet wegen ihres geringen Feuers und ihrer Unbeständigkeit kaum Anwendung in der Färberei.

Der Farbstoff bildet ein blaues glänzendes Pulver oder Stücke. Unter Chinablau versteht man Wasserblau, welches man durch kohlensaures Ammoniak porös gemacht hat. In Wasser ist der Farbstoff mit blauer Farbe löslich, von Alkohol wird er nur wenig aufgenommen. Salzsäure bewirkt in der wässerigen Lösung keine wesentliche Farbenänderung, theilweise scheidet sie etwas Disulfosäure ab. Natronlauge färbt die Lösung braunroth, von koncentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit dunkelrothgelber Farbe gelöst; beim Verdünnen mit Wasser entsteht blaue Lösung und blauer Niederschlag.

Anwendung. Das Wasserblau dient besonders zum Färben von Baumwolle. Letztere wird entweder mit Tannin und Brechweinstein gebeizt oder zuerst durch ein Bad von Marseiller Seife

und dann durch Doppelchlorzinn von 2° B. genommen. Für Reinblau wird es auf Seide und Wolle kaum angewendet, weil es weniger ausgiebig und nicht so echt als Alkaliblau ist. Geeigneter sind hierfür die rötheren Nüancen des Wasserblaus. Letzteres wird ferner auf Seide und Wolle für Mischfarben benutzt, da es sich aus sauren Lösungen mit anderen sauren Farbstoffen zusammen färben lässt. Seide wird aus gebrochenem Bastseifenbade, Wolle mit Schwefelsäure oder Alaun gefärbt.

Erkennung von Anilinblau auf der Faser[1]).

Koncentrirte Schwefelsäure entfärbt. Rauchende Salzsäure entfärbt Spiritusblau und Alkaliblau nahezu vollständig, Wasserblau giebt eine blaue Flüssigkeit, welche allmählich dunkelgrün wird.

Zur Unterscheidung des Spiritusblau von Alkaliblau und Wasserblau dient das Verhalten gegen Ammoniak; es wird zuerst hellblau und erst nach langer Zeit nahezu entfärbt, während sich Alkali- und Wasserblau sofort entfärben.

Aetznatron macht Spiritusblau grauviolett, Alkaliblau gelbbraun und Wasserblau rothbraun. Zinnchlorür und Salzsäure entfärben Spiritus- und Alkaliblau allmählich und ziehen Wasserblau rein blau ab.

Alkohol zieht Spiritus- und Alkaliblau schon in der Kälte ab, während Wasserblau auch beim Kochen nichts abgiebt.

Methyldiphenylaminblau [M]:

$$C_{39}H_{34}N_3Cl = C\begin{cases} C_6H_4.N(CH_3)C_6H_5 \\ C_6H_4.N(CH_3)C_6H_5. \\ C_6H_4.N.C_6H_5.HCl \end{cases}$$

Dieser nicht mehr im Handel befindliche Farbstoff bildete das Chlorhydrat des Dimethyltriphenyltriamidotriphenylkarbinols. Er entsteht nach Ch. Girard durch Erhitzen von Oxalsäure mit Methyldiphenylamin. Bardy und Dusart erhielten es durch Oxydation von Kupfernitrat mit Methyldiphenylamin. Nach dem erloschenen Patent Nr. 8251 der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning wird er durch Oxydation von Methyldiphenylamin mit Chloranil erhalten.

Darstellung. 1. Nach Girard[2]) werden 10 kg Methyldiphenylamin und 20 bis 30 kg Oxalsäure 10 bis 15 Stunden im Oelbade auf einer Tempe-

[1]) Benedikt, Die künstlichen Farbstoffe S. 115. — [2]) Engl. Pat. vom 4. Juli 1874; Ber. (1876) 9, 641.

ratur von 120° erhalten. Während der Reaktion entweichen Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd und wenig Ameisensäure. Die Masse wird schliesslich dick und braunroth; in diesem Zustande wird sie ausgegossen und zunächst durch Waschen mit Wasser von der überschüssigen Oxalsäure, dann mit Alkohol, Petroleum oder Aether von unverändertem Methyldiphenylamin befreit. Hierbei bleibt der Farbstoff zurück. — 2. Man erhitzt 2 Thle. Methyldiphenylamin mit 1 Thl. Chloranil [1]) längere Zeit auf dem Wasserbade, bis die Masse zähflüssig geworden, dann noch so lange auf 120 bis 130°, bis eine Probe sich nach dem Erkalten pulvern lässt. Die Schmelze wird zuerst einige Male mit koncentrirter Salzsäure ausgewaschen, welche alles unveränderte Methyldiphenylamin aufnimmt, dann wird sie in 10 Thln. Alkohol gelöst, filtrirt und mit Wasser gefällt. Das in Wasser unlösliche Blau scheidet sich aus und wird nach dem Filtriren getrocknet.

Das Methyldiphenylaminblau (Chlorhydrat) ist ein sammtviolettes Pulver, welches in Wasser unlöslich, in Alkohol und Essigsäure löslich ist. Das mit Chloranil hergestellte Blau bildet kupferglänzende, nach Chloranil riechende Stücke. Salzsäure verursacht in der alkoholischen Lösung keine Veränderung. Natronlauge färbt die alkoholische Lösung roth. In koncentrirter Schwefelsäure ist der Farbstoff mit braungelber Farbe löslich; beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein blauer Niederschlag. Die rein blaue, alkoholische Lösung des Farbstoffs färbt Wolle und Seide bedeutend reiner als Triphenylrosanilin. Schwefelsäure verwandelt es in Sulfosäuren, deren Salze zum Färben von Seide, Wolle und Baumwolle dienen können. Ihre Farbe ist jedoch nicht mehr so rein und glänzend wie die des Methyldiphenylaminblaus.

Aus Aethyldiphenylamin entsteht ein noch schöneres Blau als aus Methyldiphenylamin; Amyldiphenylamin liefert einen blaugrünen Farbstoff. Die aus den angeführten tertiären Basen erzeugten Farbstoffe werden bei der trockenen Destillation in ein Gemenge von Diphenylamin und der entsprechenden tertiären Base übergeführt.

Toluidinblaus.

Tri-p-tolyl-rosanilin: $C_{41}H_{38}N_3(OH)$, entsteht bei der Einwirkung von p-Toluidin auf Rosanilin und bildet ein schönes, grünliches Blau. Es wird von den Farbwerken, vorm. Meister, Lucius und Brüning als Grünlichblau in den Handel gebracht. Es ist nach A. W. Hofmann in Alkohol leichter löslich als Anilinblau.

Blackleyblau. Der unter dem Namen Blackley Blue durch J. Levinstein zuerst in den Handel gebrachte Farbstoff ist das

---

[1]) Ind. (1879) 2, 429.

Natronsalz der Disulfosäure eines Gemisches von phenylirten und tolylirten Rosanilinen [1]. Das Blackley Blue geniesst direkt oder in Verbindung mit Berliner Blau eine bedeutende technische Verwendung in der Papierfärberei und auch in Verbindung mit Blauholz in der Wollenfärberei. Je nach der Menge der eintretenden Phenyl- und Tolylgruppen werden verschiedene Nüancen von Blackley Blue erhalten.

[1]) Privatmittheilung von Herrn J. Levinstein.

Fünfunddreissigstes Kapitel.

Aurin (Corallin). — Rosolsäure. — Paeonin. — Pittakal. — Benzaurin. — Resorcinbenzeïn.

e) Aurin und Rosolsäure.

Runge[1]) erhielt 1834 bei der Behandlung des Destillationsrückstandes von roher Karbolsäure mit Kalk in alkoholischer Lösung ein rosenrothes, in Wasser lösliches und ein braunes, unlösliches Kalksalz. Die Säure des letzteren bezeichnete er als Brunolsäure; in dem löslichen, rothen Kalksalz nahm er eine Säure an, die er Rosolsäure nannte. Er beobachtete schon, dass diese Säure sich wie ein Farbstoff verhält und mit geeigneten Beizen schöne rothe Farben und Lacke erzeugt. Die Bildung rother Farbstoffe bei der Einwirkung von Kalk auf Steinkohlentheeröl oder Karbolsäure wurde 1857 von Tschelnitz[2]) und bald darauf von A. Smith[3]) (1857), H. Müller[4]) (1858) und Dusart[5]) (1858) beobachtet und näher untersucht. A. Smith erhielt den Körper auch beim Erhitzen von rohem Phenol mit Soda und Braunstein und gab ihm die Formel $C_{12}H_{12}O_3$, indem er ihn als ein Oxydationsprodukt des Phenols ansah. Nach Müller besitzt die Rosolsäure die Formel $C_{23}H_{22}O_4$, nach Dusart $C_6H_6O_2$. Jourdin[6]) fand, dass Phenol beim Erhitzen mit Soda und Quecksilberoxyd in Rosolsäure übergeht und gelangte wie Smith zu der Formel $C_{12}H_{12}O_3$. Nach Fol[7]) entsteht eine mit Rosolsäure identische oder ihr sehr ähnliche Säure bei der Einwirkung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd oder Arsensäure auf rohes

---

[1]) Jahresb. v. Berzelius 15, 423. — [2]) Jahresb. f. 1857, 447. — [3]) Ibid. f. 1857, 448. — [4]) Ibid. f. 1858, 458. — [5]) Ibid. f. 1858, 460. — [6]) Ibid. f. 1861, 943. — [7]) Ibid. f. 1862, 697.

Phenol. Er benannte sie Xanthophylensäure. Andere von Schützenberger und Sengenwald[1]), von Monnet[2]), Perkin und Duppa[3]), Körner[4]), Binder[5]) und Anderen entdeckte Reaktionen, nach denen ebenfalls Rosolsäure entstehen soll, mögen hier übergangen werden.

Unterdess hatten 1859 Kolbe und Schmitt[6]) und gleichzeitig J. Persoz beim Erhitzen von Phenol ($1^1/_2$ Thln.) mit Oxalsäure (1 Thl.) und Schwefelsäure (1 Thl.) auf 140 bis 150° einen als Rosolsäure bezeichneten Farbstoff erhalten, welchem die empirische Formel: C_5H_4O, zukommen sollte. Guinon, Marnas und Bonnet[7]) liessen sich nach Uebereinkunft mit Persoz die Darstellung des Körpers nach dieser Methode für Frankreich, Th. Wurtz[8]) für Deutschland, Oesterreich, Russland und Italien patentiren. Letzterer brachte den Farbstoff, der von jetzt an nach dem von Kolbe und Schmitt angegebenen Verfahren dargestellt wurde, unter dem Namen Corallin (gelbes) in den Handel. In England wurde er auch als Aurin bezeichnet.

Den Zusammenhang zwischen der Rosolsäure und dem Rosanilin stellten 1866 H. Caro und Wanklyn[9]) dadurch fest, dass sie dasselbe mit salpetriger Säure in Rosolsäure überführten. Für die letztere ergab sich danach die Formel $C_{20}H_{16}O_3$.

Caro[10]) zeigte dann ferner, dass die Rosolsäurebildung ganz der des Rosanilins analog ist. Es gelingt nicht, aus reinem Phenol oder reinem Kresol, sondern nur aus einem Gemisch beider Substanzen (roher Karbolsäure) durch Oxydation Rosolsäure hervorzubringen. Reines Phenol liefert aber auch Rosolsäure, wenn neben ihm noch eine einfache Verbindung aus der Fettkörperreihe [Jodoform, Chloroform[11]) bei Gegenwart von Alkalien, Oxalsäure] zugegen ist. Ganz analog wird bei der Oxydation eines Gemenges von 1 Mol. Phenol und 2 Mol. Kresol mit Arsensäure[12]) Rosolsäure erhalten.

Die Anschauungen Caro's haben durch die neueren Versuche von Zulkowsky[13]), Caro und Graebe[14]), E. und O. Fischer[15]), Dale und Schorlemmer[16]) vollständige Bestätigung erhalten. Das Resultat dieser Beobachtungen ist folgendes:

---

1) Jahresb. f. 1862, 414. — 2) Bull. Mulhouse 1861, 464. — 3) Chem. News 1861, 351. — 4) Ann. (1866) 137, 203. — 5) Wagner's Jahresb. f. 1862, 584. — 6) Ann. (1861) 119, 169. — 7) Wagner's Jahresb. f. 1862, 583. — 8) Ibid. 1862, 583. — 9) Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. 2, 511; Jahresb. f. 1866, 584; J. pr. Ch. (1867) 100, 49. — 10) Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. 2, 563. — 11) Vergl. auch Guareschi, Ber. (1872) 5, 1055; Reimer und Tiemann, ibid. (1879) 9, 824, 1268. — 12) Zulkowsky, Ann. (1878) 194, 122. — 13) Ibid. (1878) 194, 109; (1880) 202, 179; Ber. (1878) 11, 391. — 14) Ibid. (1878) 11, 1116; Ann. (1875) 179, 184. — 15) Ber. (1878) 11, 200, 473. — 16) Ann. (1873) 166, 279; (1878) 196, 75; Ber. (1871) 4, 574, 971; ibid. (1877) 10, 1016, 1123; (1878) 11, 708; Chem. Ind. (1879) 2, 170.

Bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf ein Gemenge von Phenol und Kresol, oder von Jodoform, Oxalsäure etc. auf Phenol entsteht ein Corallin genanntes Gemenge rother Farbstoffe, das zwei gut charakterisirte Substanzen enthält, welche die Zusammensetzung $C_{19}H_{14}O_3$ und $C_{20}H_{16}O_3$ besitzen. Beide sind Abkömmlinge des Triphenylmethans; der erstere wird als Aurin oder Para-rosolsäure, der zweite als Methylaurin bezeichnet. Das Aurin kann auch aus Pararosanilin, die mit ihm homologe Rosolsäure aus Rosanilin bei der Behandlung mit salpetriger Säure erhalten werden. Umgekehrt liefert das Aurin beim Erhitzen mit Ammoniak Pararosanilin.

Der Zusammenhang der vier zuletzt genannten Farbstoffe ergiebt sich aus folgenden Konstitutionsformeln:

$$C\left\{\begin{array}{l}{[1]}C_6H_4{[4]}NH_2\\ {[1]}C_6H_4{[4]}NH_2\\ {[1]}C_6H_4{[4]}NH\end{array}\right.$$

(p-Rosanilin)

$$C\left\{\begin{array}{l}{[1]}C_6H_4{[4]}OH\\ {[1]}C_6H_4{[4]}OH\\ {[1]}C_6H_4{[4]}O\end{array}\right.$$

(p-Rosolsäure)

$$C\left\{\begin{array}{l}{[1]}C_6H_3\left\{\begin{array}{l}{[3]}CH_3\\ {[4]}NH_2\end{array}\right.\\ {[1]}C_6H_4\ {[4]}NH_2\\ {[1]}C_6H_4\ {[4]}NH\end{array}\right.$$

$$C\left\{\begin{array}{l}{[1]}C_6H_3\left\{\begin{array}{l}{[3]}CH_3\\ {[4]}OH\end{array}\right.\\ {[1]}C_6H_4\ {[4]}OH\\ {[1]}C_6H_4\ {[4]}O\end{array}\right.$$

oder oder

$$C\left\{\begin{array}{l}{[1]}C_6H_4\ {[4]}NH_2\\ {[1]}C_6H_4\ {[4]}NH_2\\ {[1]}C_6H_3\left\{\begin{array}{l}{[3]}CH_3\\ {[4]}NH\end{array}\right.\end{array}\right.$$

(Rosanilin)

$$C\left\{\begin{array}{l}{[1]}C_6H_4\ {[4]}OH\\ {[1]}C_6H_4\ {[4]}OH\\ {[1]}C_6H_4\left\{\begin{array}{l}{[3]}CH_3\\ {[4]}O\end{array}\right.\end{array}\right.$$

(Rosolsäure)

p-Rosolsäure und Rosolsäure sind nicht — wie etwa in entsprechender Weise die Rosaniline als Amidokarbinole — als Oxykarbinole, sondern nur als Anhydride bekannt.

Reduktionsmittel führen das Aurin und die Rosolsäure in Leukoverbindungen über, welche vollständig dem Para-leukanilin und dem Leukanilin entsprechen:

$$CH\left\{\begin{array}{l}{[1]}C_6H_4{[4]}NH_2\\ {[1]}C_6H_4{[4]}NH_2\\ {[1]}C_6H_4{[4]}NH_2\end{array}\right.$$

(p-Leukanilin)

$$CH\left\{\begin{array}{l}{[1]}C_6H_4{[4]}OH\\ {[1]}C_6H_4{[4]}OH\\ {[1]}C_6H_4{[4]}OH\end{array}\right.$$

(p-Leukorosolsäure)

$$CH\left\{\begin{array}{l}{[1]}C_6H_3\left\{\begin{array}{l}{[3]}CH_3\\ {[4]}NH_2\end{array}\right.\\ {[1]}C_6H_4\ {[4]}NH_2\\ {[1]}C_6H_4\ {[4]}NH_2\end{array}\right.$$

(Leukanilin)

$$CH\left\{\begin{array}{l}{[1]}C_6H_3\left\{\begin{array}{l}{[3]}CH_3\\ {[4]}OH\end{array}\right.\\ {[1]}C_6H_4\ {[4]}OH\\ {[1]}C_6H_4\ {[4]}OH\end{array}\right.$$

(Leukorosolsäure)

Aurin und Corallin.

Aurin, p-Rosolsäure[1]: $C_{19}H_{14}O_3 = C\begin{cases}[1]C_6H_4[4]OH \\ [1]C_6H_4[4]OH. \\ [1]C_6H_4[4]O\end{cases}$

Mol.-Gew. 290; Zusammensetzung 78,62 Proc. C, 4,83 Proc. H und 16,55 Proc. O.

Das Aurin entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Pararosanilin. Es bildet sich ferner neben Methylaurin und Corallinphtalin bei der Darstellung des als Corallin bekannten Farbstoffs, welcher durch Einwirkung von Oxalsäure und Schwefelsäure auf Phenol erhalten wird. Die Entstehung des Aurins nach dieser Reaktion erfolgt nach Einigen so, dass die Oxalsäure sich in Ameisensäure (resp. Kohlenoxyd und Wasser) und Kohlensäure zerlegt, und dass die letztere[2]) mit 3 Mol. Phenol unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser zusammentritt:

$$\underset{\text{(Oxalsäure)}}{C_2H_2O_4} + \underset{\text{(Phenol)}}{3\,C_6H_5.OH} = \underset{\text{(Aurin)}}{C_{19}H_{14}O_3} + \underset{\text{(Ameisensäure)}}{CH_2O_2} + 2\,H_2O.$$

Nencki[3]) erhielt Aurin durch Erhitzen von 10 Thln. Ameisensäure, 30 Thln. Phenol und 40 Thln. Chlorzink auf circa 120° und nimmt an, dass sich hierbei neben Wasser zuerst Leukaurin bildet, welches dann sofort zu Aurin oxydirt wird:

$$\underset{\text{(Phenol)}}{3\,C_6H_5.OH} + \underset{\text{(Ameisensäure)}}{CH_2O_2} = 2\,H_2O + \underset{\text{(Leukaurin)}}{C_{19}H_{16}O_3}.$$

Auch bei der Darstellung des Aurins mit Oxalsäure soll der Farbstoff aus der nascirenden Ameisensäure entstehen. Aus Ameisensäure, p-Kresol und Chlorzink bildet sich nach Nencki in analoger Weise das dem Aurin homologe Kresolaurin: $C_{22}H_{20}O_3$, welches der grossen Empfindlichkeit gegen Säuren wegen nach Gnehm keine Anwendung als Farbstoff finden kann. Resorcin und Orcin liefern mit Ameisensäure und Chlorzink Resaurin und Orcinaurin: $C_{22}H_{18}O_5$.

Für die Ansicht von Nencki sprechen die Versuche von A. Staub und W. Smith[4]), nach welchen das aus Phenol und Oxalsäure entstehende Phenylorthooxalat beim Erhitzen mit koncen-

---

[1]) Kolbe und Schmitt, Ann. (1861) **119**, 169; H. Fresenius, J. pr. Ch. (1872) N. F. **5**, 184; Dale und Schorlemmer, Ann. (1873) **166**, 279; (1879) **196**, 75; Ber. (1879) **12**, 301; Zulkowsky, Ann. (1878) **194**, 134; (1880) **202**, 200; Ber. (1878) **11**, 391, 1426; (1882) **15**, 2366; Caro und Graebe, ibid. (1878) **11**, 1116. — [2]) Baeyer, ibid. (1871) **4**, 658; vergl. ibid. (1876) **9**, 800; (1878) **11**, 201, 1179, 1436; (1879) **12**, 1211. — [3]) J. pr. Ch. (1882) N. F. **25**, 273; Ber. (1882) **15**, 1578. — [4]) Ber. (1884) **17**, 1740.

trirter Schwefelsäure Aurin liefert, während letzteres aus Phenol, Malonsäure und Schwefelsäure nicht erhalten werden konnte.

Darstellung des rohen (gelben) Corallins und Trennung der Bestandtheile desselben. Nach Zulkowsky[1]) werden

10 Thle. Phenol,
5 „ Schwefelsäure von 66° B. vermischt, mit
6 bis 7 Thln. entwässerter Oxalsäure

versetzt und so lange auf 120 bis 130° erhitzt, bis die anfänglich auftretende Gasentwickelung entschieden schwächer geworden ist. Es sind zur Beendigung des Processes ungefähr 24 Stunden nöthig. Die Ausbeute an Corallin schwankt zwischen 60 und 70 Proc. Das Reaktionsprodukt wird in noch warmem Zustande unter Umrühren in so viel Wasser gegossen, dass bei weiterem Zusatz von Wasser keine Fällung mehr entsteht. Hierbei scheidet sich der grösste Theil des gebildeten Farbstoffs als eine harzartige, metallglänzende Masse ab, während das unveränderte Phenol, Schwefelsäure und Phenolsulfosäure, sowie geringe Mengen des Corallins in Lösung gehen. Aus diesen Lösungen wird durch Versetzen mit Kalk, Abfiltriren vom Gyps, Eindampfen und Erhitzen des Rückstandes mit neuen Mengen Oxalsäure noch etwas Corallin gewonnen.

Das abgeschiedene Corallin wird zunächst mehrere Male mit Dampf ausgekocht, um es von Phenol zu befreien, dann gepulvert und unter Erwärmen in verdünnter Natronlauge aufgelöst. Nach dem Erkalten der Lösung leitet man schweflige Säure in raschem Strom, bis die Flüssigkeit danach riecht, hindurch, wobei eine allmähliche Entfärbung, dann die Entstehung eines flockigen Niederschlages beobachtet werden kann. Hierauf wird so lange Wasser zugesetzt, als noch ein weisser Niederschlag entsteht, und nach mehrtägigem Stehenlassen die Lösung von der abgeschiedenen harzartigen Pseudorosolsäure abfiltrirt. Dieselbe macht etwa 70 Proc. des rohen Corallins aus.

Das nach der Abscheidung der Pseudorosolsäure erhaltene Filtrat wird auf dem Wasserbade oder durch Einleiten von Dampf auf 70 bis 80° erwärmt, mit überschüssiger koncentrirter Salzsäure versetzt und so lange erhitzt, bis die schweflige Säure verjagt ist. Dabei scheiden sich die Sulfitverbindungen der krystallisirbaren Rosolsäuren in mennigrothen Massen ab. Dieselben werden abfiltrirt, ausgewaschen und durch Erhitzen auf 120° von der schwefligen Säure befreit. Hierauf löst man 1 kg des erhaltenen Produktes in 6,5 Liter Alkohol von 60 Vol.-Proc. und stellt die Lösung zur Krystallisation hin. Sobald sich mennigrothe Adern an der Oberfläche der Flüssigkeit zeigen, welche beim Daraufblasen stärker hervortreten, wird die abgeschiedene Krystallmasse (21,5 Proc. der in Alkohol gelösten), welche zum grössten Theil aus Methylaurin (Rosolsäure mit Metallglanz) besteht, durch einen Platinkonus filtrirt und mit Alkohol von 50 Proc. abgewaschen. Ein neuer Theil von Farbstoffen (22,5 Proc.) wird durch Einleiten von schwefliger Säure in die Mutterlauge niedergeschlagen. Nach dem Absättigen mit schwefliger Säure lässt man diese Mutterlaugen so lange stehen, bis wieder mennigrothe Adern auftreten, und filtrirt dann erst ab. Der Niederschlag, welcher aus der Verbindung des Aurins mit schwefliger Säure besteht, wird durch Erhitzen von der schwefligen Säure befreit. Die Mutter-

[1]) Ann. (1878) 194, 119; (1880) 202, 184.

laugen werden darauf durch Abdampfen auf dem Wasserbade von Alkohol befreit, der Rückstand in Natronlauge gelöst und die Lösung mit schwefliger Säure übersättigt. Hierbei scheidet sich Leukorosolsäure (12,5 Proc.) in Form eines hellrothen, krystallinischen, mit etwas Harz verunreinigten Pulvers ab. Die Lösung versetzt man mit Salzsäure und scheidet noch einen Theil krystallisirbarer Rosolsäure ab, welche schon viel harzige Stoffe enthält. Um letztere zu entfernen, löst man den Niederschlag, nachdem er durch Erhitzen von schwefliger Säure befreit ist, in absolutem Alkohol auf und schlägt aus der Lösung durch Einleiten von Ammoniak noch geringe Mengen (3,4 Proc.) von Methylaurin als Ammoniakverbindung nieder. Die erhaltenen Niederschläge der Rosolsäuren werden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol von 60 Proc. weiter gereinigt.

Um reines Aurin aus dem rohen Corallin zu gewinnen, benutzten Dale und Schorlemmer [1]) zwei Methoden. Sie leiteten entweder so lange Ammoniak in eine gesättigte alkoholische Lösung von Corallin ein, als sich noch Krystalle der Ammoniakverbindung abschieden, zersetzten letztere durch Salzsäure oder Essigsäure und krystallisirten das gewaschene Produkt wiederholt aus Alkohol um. Oder sie wuschen Corallin so lange mit kaltem Alkohol aus, bis ein verhältnissmässig geringer krystallinischer Rückstand blieb und krystallisirten den letzteren wiederholt aus Alkohol um.

Das rohe, in den Handel kommende Aurin, welches ein Gemenge von Aurin (Trioxytriphenylkarbinolanhydrid): $C_{19}H_{14}O_3$, Methylaurin: $C_{20}H_{16}O_3$, und Pseudorosolsäure (Corallinphtalin): $C_{20}H_{16}O_4$, ist, von welchen die letztere die Hauptmenge (ca. 70 Proc.) ausmacht, bildet gelbbraune Stücke mit dunkelgrünem muschelartigem Bruch. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol mit goldgelber Farbe. Salzsäure verursacht in der alkoholischen Lösung keine Veränderung, Natronlauge färbt dieselbe kirschroth. Da der Uebergang sehr scharf ist, so findet das Corallin als Indikator beim Titriren von Alkalien [2]) Anwendung. Für Ammoniak ist es nicht verwendbar. In koncentrirter Schwefelsäure ist der Farbstoff mit gelber Farbe löslich.

Der Farbstoff findet seit dem Jahre 1868 zum Färben und Bedrucken von Seide und Wolle und besonders im Tapetendruck Anwendung [3]).

Das Natronsalz des rohen Aurins kommt als gelbes Corallin in den Handel.

Bestandtheile des rohen Aurins.

1. Aurin. Das reine Aurin: $C_{19}H_{14}O_3$, ist fast unlöslich in Wasser, löslich mit gelbrother Farbe in heissem Alkohol oder Eis-

---

[1]) Ann. (1879) **196**, 77. — [2]) Vergl. R. J. Thomsen, Ber. (1883) **16**, 1513; Böckmann, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 2. Aufl., **1**, 104. — [3]) Vergl. Wagner's Jahresb. 1870, 590; 1872, 707, 710; Dingl. **204**, 397.

essig und krystallisirt in rhombischen Krystallen, welche im durchgelassenen Lichte eine dunkelrosenrothe Farbe und im reflektirten einen himmelblauen Flächenschimmer besitzen. Aus heissen alkalischen Lösungen wird es auf Zusatz von Salzsäure in sehr charakteristischen haarfeinen Nadeln ausgefällt, welche sich in der verdünnten siedenden Flüssigkeit, ohne zu schmelzen, auflösen und sich beim Erkalten als ein Haufwerk verfilzter Nadeln von einem der Chromsäure ähnlichen Schimmer und röthlich gelber Farbe abscheiden. Die Rosolsäure bildet unter gleichen Umständen stets metallisch grüne, zusammengeschmolzene Harztröpfchen, die erst langsam erstarren und nie in Nadeln übergehen. Das Aurin schmilzt noch nicht bei 220°. Reduktionsmittel führen es in p-Leukaurin über. Wird Aurin mit Wasser auf 220 bis 250° erhitzt, so geht es in p-Dioxybenzophenon und Phenol über. Leitet man schweflige Säure in eine heiss gesättigte, alkoholische Lösung von Aurin oder versetzt man eine Lösung von Aurin in Kalilauge zuerst bis zur Entfärbung mit Natriumdisulfit, dann mit Salzsäure, so scheidet sich beim Abkühlen und Verdunsten der Lösung eine Verbindung des Aurins mit schwefliger Säure: $(C_{19}H_{14}O_3)_2.H_2SO_3 + 4H_2O$, in Würfeln oder Kubooktaëdern von mennigrother Farbe und lichtgrünem Metallglanz ab. Dieselbe verliert beim Erhitzen auf 100° rasch und vollständig schweflige Säure und Wasser und geht in Aurin über. Das Aurin verbindet sich auch mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure zu Verbindungen, welche durch Wasser zersetzt werden. Essigsäureanhydrid liefert schon in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen eine in farblosen Tafeln krystallisirende Verbindung, welche bei 168° schmilzt und die Zusammensetzung

$$C_{19}H_{14}O_3.C_4H_6O_3 = C\begin{cases}(C_6H_4.OH)_2\\ C_6H_4.O.C_2H_3O\\ O.C_2H_3O\end{cases}$$

besitzt. Dieselbe wird durch Natronlauge oder koncentrirte Schwefelsäure in Essigsäure und Aurin zerlegt. Bei längerem Erhitzen des Aurins mit Essigsäureanhydrid entsteht Triacetylleukaurin [1]).

Versetzt man eine Lösung von Brom in Eisessig mit einer heissen essigsauren Aurinlösung, so entsteht nach Dale und Schorlemmer das in Alkalien mit schön violetter Farbe lösliche Tetrabromaurin: $C_{19}H_{10}Br_4O_3$, dessen angesäuerte Lösungen Seide und Wolle dunkelviolett färben.

C. Zulkowsky [2]) erhielt unter denselben Bedingungen zwei Substanzen, eine broncefarbene von der Zusammensetzung $C_{19}H_{10}Br_4O_3.2HBr$, welche beim Kochen mit Wasser 1 Mol. BrH

---

[1]) Ber. (1878) 11, 1117; (1884) 17, 1624. — [2]) Ber. (1882) 15, 2366.

abgiebt und 1 Mol. H_2O aufnimmt, und eine farblose von der Zusammensetzung $C_{21}H_{14}Br_6O_6$ (vielleicht $C_{19}H_{10}Br_4O_3 + C_2H_3Br_2O_2 - H_2O$).

Das Aurin liefert wenig charakteristische Salze. Das Silbersalz ist nach E. Ackermann[1]) ein in Wasser unlösliches, braunrothes, krystallinisches Pulver. Das Kaliumsalz konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Sättigt man eine koncentrirte alkoholische Lösung von Aurin mit Ammoniak, so scheidet sich Ammoniak-Aurin: $C_{19}H_{14}O_3(NH_3)_3$, ab, welches in schönen, dunkelrothen Nadeln krystallisirt und an der Luft rasch unter Abgabe von Ammoniak zu einem rothbraunen Pulver von Aurin zerfällt. Wird Aurin mit wässerigem Ammoniak längere Zeit auf 140 bis 150° und darüber erhitzt, so werden die Hydroxylgruppen nach und nach durch Amidogruppen ersetzt. Es entsteht so zunächst ein gleichzeitig Amidogruppen und Hydroxylgruppen enthaltender Farbstoff (resp. p-rosolsaures p-Rosanilin), schliesslich, besonders wenn man alkoholisches Ammoniak wählt und auf 180° erwärmt oder mit wässerigem Ammoniak auf 200° erhitzt, Pararosanilin. Wendet man Methylamin an, so wird Trimethyl-p-rosanilin[2]) gebildet. Erhitzt man Aurin mit Anilin unter Zusatz von etwas Eisessig zum Sieden, so entsteht schliesslich ein Produkt, welches sich wie Triphenyl-p-rosanilin verhält.

Wird gepulvertes Aurin allmählich in 4 Thle. Salpetersäure von 1,51 spec. Gew. eingetragen, so entsteht nach Ackermann das bei vorsichtigem Erhitzen gegen 140° schmelzende Tetranitroaurin: $C_{19}H_{10}(NO_2)_4O_3$. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform und Aether, leicht löslich in Alkohol.

2. Methylaurin: $C_{20}H_{16}O_3$, ist verschieden von der Rosolsäure aus Fuchsin. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen, ziegelrothen Krystallen mit grünem Metallglanz. In alkoholischer Lösung verbindet es sich mit koncentrirter Salzsäure zu einem Körper: $C_{23}H_{25}ClO_4$, welcher aus Alkohol in hellrothen, säulenförmigen Krystallen anschiesst. Schweflige Säure giebt eine unbeständige Verbindung. Oxydationsmittel und Essigsäureanhydrid lieferten mit Methylaurin keine glatten Resultate. Beim Erhitzen mit Wasser auf 240° entsteht Dioxybenzophenon, durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure ein Leukoprodukt: $C_{20}H_{18}O_3$.

3. Pseudorosolsäure, Corallinphtalin: $C_{20}H_{16}O_4$, bildet den Hauptbestandtheil des rohen Corallins. Durch Oxydation liefert es Corallinphtaleïn: $C_{20}H_{14}O_4$, vielleicht $C\begin{cases}(C_6H_4.OH)_2\\C_6H_4.O\\CO\text{—┘}\end{cases}$. Dieses

[1]) Ber. (1884) 17, 1625. — [2]) Ber. (1879) 12, 850.

ist ein Farbstoff und liefert auf gebeizter Wolle orangegelbe Farbentöne.

4. Phenylorthooxalat[1]): $C_{14}H_{14}O_6 = \begin{cases} C_6H_5.O.C(OH)_2 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5.O.C(OH)_2 \end{cases}$,

sublimirt bei der Aurindarstellung an die Gefässwände. Es bildet farblose, bei 126 bis 127° unter geringer Zersetzung schmelzende Nadeln.

Tri-p-oxytolyldiphenylkarbinolanhydrid, Rosolsäure[2]):

$$C_{20}H_{16}O_3 = C\begin{cases}[1]C_6H_3\begin{cases}[3]CH_3\\ [4]OH\end{cases}\\ [1]C_6H_4\ [4]OH\\ [1]C_6H_4\ [4]O\end{cases} \quad \text{oder} \quad C\begin{cases}[1]C_6H_4\ [4]OH\\ [1]C_6H_4\ [4]OH\\ [1]C_6H_3\begin{cases}[3]CH_3\\ [4]O\end{cases}\end{cases}.$$

Die Rosolsäure entsteht beim Erwärmen der aus Fuchsin und salpetriger Säure gebildeten Diazoverbindung (Hexaazoverbindung) mit Wasser. Da das Fuchsin zum grössten Theil aus Rosanilinsalz besteht und nur geringe Mengen von p-Rosanilinsalz enthält, so wird wesentlich Rosolsäure und wenig p-Rosolsäure gebildet.

Darstellung. 500 g Rosanilin werden in einem Gemenge von 1500 ccm koncentrirter Salzsäure und 1500 ccm Wasser aufgelöst, und die entstandene braungelbe Lösung nach dem Filtriren mit ungefähr 150 Liter kaltem Wasser verdünnt. Unter stetem Umrühren wird sodann langsam eine verdünnte Lösung von salpetrigsaurem Natron oder Kali zugesetzt, bis das Rosanilin nahezu, aber nicht vollständig, verschwunden ist. Um dies zu konstatiren, wird von Zeit zu Zeit eine Probe des Gemenges auf Filtrirpapier gebracht und die äusserste Zone des sich ausbreitenden Tropfens beobachtet. So lange noch Rosanilin vorhanden ist, tritt eine rothe Umrandung auf; man fährt mit dem Zusatz des salpetrigsauren Salzes fort, bis diese Reaktion nur noch schwach, aber immerhin deutlich, auftritt. Dann wird die Flüssigkeit allmählich zum Sieden erhitzt und nach Beendigung der bald eintretenden stürmischen Stickgasentwickelung schnell filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich dann ziemlich reine Rosolsäure in prächtig glänzenden, braungrünen Krystallen aus. Zur Reinigung werden dieselben in Aetznatron gelöst und die Lösung mit schwefliger Säure übersättigt. Bald entfärbt sich die intensiv rothe Farbstofflösung, die Verunreinigungen scheiden sich als dunkelbraunrothe Flocken aus, und aus dem nahezu farblosen Filtrat lässt sich auf Zusatz einer Mineralsäure und durch nachheriges gelindes Erwärmen die Rosolsäure im Zustande grosser Reinheit abscheiden. Durch mehrmalige Wiederholung des Verfahrens erzielt man völlig farblose Lösungen von saurem schwefligsaurem Natron und Rosolsäure. Immer sehr hartnäckig anhaftende Beimengung anorganischer Salze beseitigt man schliesslich am besten durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit heissem Wasser.

---

[1]) Ber. (1883) **16**, 2517; (1884) **17**, 1740. — [2]) Caro und Wanklyn, J. pr. Ch. (1867) **100**, 49; Fresenius, ibid. (1872) N. F. **5**, 197; Graebe und Caro, Ann. (1875) **179**, 184; Ber. (1878) **11**, 1116, 1348.

Die Rosolsäure ist kaum in Wasser, etwas reichlicher in Säuren löslich. Sie ist unlöslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Von Aether, Eisessig und kaltem Alkohol wird sie ziemlich, von heissem Alkohol sehr leicht aufgenommen. Man kann sie am besten aus verdünntem Alkohol oder durch Versetzen einer heiss gesättigten alkoholischen Lösung mit kochendem Wasser krystallisirt erhalten. Im ersteren Fall bildet sie beim langsamen Krystallisiren rubinrothe Krystalle, während sie im letzteren in metallisch glänzenden, grünlichen Blättchen erhalten wird. Setzt man zu einer heissen alkalischen Lösung von Rosolsäure Salzsäure, so scheidet sich die Verbindung in metallisch grünen, zusammengeschmolzenen Harztröpfchen ab, die erst langsam erstarren und nie in Nadeln (wie das homologe Aurin) übergehen. Die Lösungen der Rosolsäure in den oben genannten Lösungsmitteln besitzen eine gelblichrothe Farbe. Die Säure schmilzt noch nicht bei 270°; bei stärkerem Erhitzen bildet sich eine voluminöse Kohle, und es treten Phenol und Wasser auf. Sie besitzt den Charakter einer sehr schwachen Säure und bildet daher nur schwierig gut charakterisirte Salze. Leitet man in die alkoholische Lösung Ammoniak ein, so scheidet sich das Ammoniumsalz in Form von stahlblauen Nadeln aus. Dasselbe ist in Alkohol schwer, in Wasser leicht löslich. Beim Liegen an der Luft und beim Auswaschen verliert es nach und nach das Ammoniak. Ebenso verhalten sich die Baryum- und Bleilacke, welche auch beim Auswaschen sich zersetzen. In Kali- und Natronlauge löst die Rosolsäure sich mit rother Farbe, welche in ganz dünnen Schichten einen bläulichrothen, in dicken einen gelbrothen Ton hat.

Hiermit übereinstimmend besteht das Absorptionsspektrum bei ziemlich intensiv gefärbter Lösung nur aus einem hellen Band von 30 bis 50 der Skala in den Kirchhoff-Bunsen'schen Apparaten. Beim Verdünnen der Lösung beobachtet man dann das Hinzutreten eines violetten Streifens; bei noch stärkerer Verdünnung verbreitern sich die hellen Streifen, und es tritt schliesslich nur ein breites dunkles Band auf, dessen Mitte bei 64 bis 65 liegt; doch ist das Grün bis 95 stark geschwächt.

Von Reduktionsmitteln wird die Rosolsäure leicht in Leukorosolsäure umgewandelt. Eine Auflösung von Rosolsäure in Natronlauge wird beim Erwärmen mit Zinkstaub leicht entfärbt; ebenso wirkt Natriumamalgam. Schweflige Säure dagegen bewirkt diese Reaktion selbst bei 200° noch nicht. Von sauren schwefligsauren Alkalien wird sie in reinem Zustande vollständig farblos gelöst. In Cyankalium, dem man am besten etwas Alkali zugiebt, löst sie sich beim Erwärmen farblos. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich Hydrocyanrosolsäure ab.

Die Hydrocyanrosolsäure: $C_{21}H_{17}NO_3 = C(CN)\left\{\begin{array}{l}[1]\,C_6H_4\,[4]\,OH \\ [1]\,C_6H_4\,[4]\,OH \\ [1]\,C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[3]\,CH_3 \\ [4]\,OH\end{array}\right.\end{array}\right.$,
ist wenig in Wasser, leicht in Alkalien, Alkohol, Aether und Benzol löslich. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid geht sie in die bei 143° schmelzende Triacetylhydrocyanrosolsäure: $C_{21}H_{14}NO_3(C_2H_3O)_3$, über, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Essigsäure löslich ist und in kleinen, farblosen Säulen krystallisirt.

Wird Rosolsäure mit Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren auf 150 bis 200° erhitzt, so entsteht unter anderen Produkten Triacetylleukorosolsäure. Brom führt in essigsaurer Lösung die Rosolsäure in Tetrabromrosolsäure: $C_{20}H_{12}Br_4O_3$, über; dieselbe krystallisirt aus Eisessig in glänzenden, grünen Blättchen. Sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und

Aether schwer löslich. Von Alkalien und Ammoniak wird sie mit schön violetter Farbe aufgenommen. Oxydationsmittel liefern mit Rosolsäure eine Verbindung von der Formel: $C_{20}H_{14}O_5$. Wird Rosolsäure mit Wasser auf eine höhere Temperatur erhitzt, so entsteht p-Dioxybenzophenon; daneben wird wahrscheinlich o-Kresol gebildet.

Paeonin [1]).

Dieser von Guinon, Marnas und Bonnet in den Handel gebrachte, auch als Corallin, Rothes Corallin oder Aurin R bezeichnete Farbstoff entsteht durch Erhitzen des rohen Aurins (gelben Corallins) mit Ammoniak im Autoklaven.

Darstellung. Man bringt in einen Autoklaven, der sich im Oelbade befindet, 2 Thle. gelbes Corallin und 1 Thl. Ammoniaklösung vom spec. Gew. 0,91 und erhitzt das Gemisch auf 125 bis 140°. Nach etwa einer Stunde fängt man an Probe zu nehmen und die Nüance des gebildeten Farbstoffs zu untersuchen. Ist die gewünschte Nüance erreicht, so wird der Autoklav herausgenommen und der Inhalt in mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser geschüttet. Der ausfallende Niederschlag wird abfiltrirt.

Das rothe Corallin ist in Wasser fast unlöslich; von Alkohol wird es mit rother Farbe aufgenommen. Diese Lösungen werden durch Säuren nicht entfärbt. In Alkalien ist es löslich. Die alkalischen Lösungen werden nach einiger Zeit an der Luft braun. Die alkoholische Lösung des Farbstoffs liefert mit essigsaurem Bleioxyd hochrothe, mit essigsaurer Thonerde oder essigsaurem Kalk orange gefärbte Niederschläge. Der Farbstoff wurde benutzt, um Nüancen zwischen Fuchsin und Kochenille hervorzubringen. Das Färbebad für Wolle oder Seide wurde in der Art bereitet, dass man das Corallin in Alkohol auflöste, mit wenig Sodalösung versetzte, die alkalische Flüssigkeit in viel Wasser eingoss und durch Zusatz von Weinsäure den Farbstoff in Freiheit setzte. Zum Druck werden 250 g Corallinroth in 1250 g Alkohol gelöst und die Lösung mit 4500 g Caseïnlösung verdickt.

Seiner Zusammensetzung nach ist das Paeonin wahrscheinlich theilweise rosolsaures p-Rosanilin.

Farbstoffe, welche in der Mitte zwischen Fuchsin und Corallin stehen, wurden in dem jetzt erloschenen Patent Nr. 31 321 (vom 21. August 1884) von Ewer und Pick beschrieben. Dasselbe lautet:

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Kondensation von tetraalkylirten Diamidobenzophenonen mit Phenolen und zur Umwandlung dieser Farbstoffe in rein basische. (Theilweise abhängig vom Patent Nr. 27 789.)

---

[1]) Als **Rosophenolin** bezeichnet Ch. Lowe in Reddish in seinem englischen Patent Nr. 5554/1882 einen Farbstoff, welcher durch Erhitzen von Aurin mit Ammoniak und Benzoësäure entsteht.

1. Unser Verfahren bezweckt die Darstellung von Farbstoffen, welche einerseits die Karbinolgruppe, andererseits neben zwei tertiären Amidogruppen einen Phenolsauerstoff enthalten. Sie sind zusammengesetzt nach folgender typischen Formel:

$$C.OH \begin{cases} RN(R^1)_2 \\ RN(R^1)_2 \\ ROH \end{cases}.$$

Die Farbstoffe sind dadurch ausgezeichnet, dass sie sowohl basische wie auch saure Eigenschaften zeigen. So löst sich z. B. der aus Tetramethyldiamidobenzophenon und Resorcin gebildete Farbstoff, dessen salzsaures Salz eine violette Lösung mit starker, rother Fluorescenz giebt, in Natronlauge oder alkoholischem Ammoniak mit rother Farbe.

Die Farbstoffe entstehen sowohl durch Einwirkung des Benzophenonchlorids auf das Phenol, als auch durch direkte Kondensation des Benzophenons mit dem Phenol; doch ist es in letzterem Falle immer erforderlich, ein Salz des Amidobenzophenons anzuwenden, so dass sich bei Einwirkung desselben auf das Phenol direkt ein Salz des Farbstoffes bilden kann.

2. Die Hydroxylgruppe der Farbstoffe kann durch Einwirkung primärer, sekundärer oder tertiärer fetter oder aromatischer Amine in eine entsprechende Amidogruppe umgewandelt werden; die so erhaltenen Farbstoffe zeigen rein basischen Charakter.

3. Die Phenolfarbstoffe sowohl wie die rein basischen Farbstoffe lassen sich auf bekannte Art und Weise in Sulfosäuren überführen.

Die Farbstoffe färben Wolle und Seide, wie auch gebeizte Baumwolle violett bis blau.

A. Kondensation von Tetraalkyldiamidobenzophenonen mit Phenolen.

Beispiel I. 20 kg Tetramethyldiamidobenzophenonchlorid werden mit 6 kg Phenol und 10 kg fein gepulverten Chlorzinks gemischt und zwölf Stunden lang auf 100 bis 110° erhitzt. Die tiefrothe Schmelze wird gepulvert; mit kaltem Wasser laugt man zunächst das überschüssige Chlorzink aus, löst dann in heissem Wasser, filtrirt und fällt dann den Farbstoff mit Kochsalz aus. Der ausgefällte Farbstoff wird in Spiritus gelöst und die Lösung mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Natron versetzt, bis sämmtliches Zink ausgefallen ist. Man destillirt aus der von kohlensaurem Zink abfiltrirten Flüssigkeit den Spiritus ab und fällt aus dem Rückstand den Farbstoff durch Kochsalz vollends.

Der Farbstoff färbt rothviolett und löst sich in alkoholischem Ammoniak mit rother Farbe.

Beispiel II. 25 kg salzsaures Tetraäthyldiamidobenzophenon werden mit 5,9 kg Resorcin und 10 kg Chlorzink zwölf Stunden lang auf 100 bis 110° erhitzt. Man laugt die gepulverte Schmelze zunächst mit kaltem Wasser aus, nimmt dieselbe dann in kochendem Wasser auf, filtrirt und fällt das Filtrat mit Kochsalz.

Der Farbstoff löst sich leicht in Wasser mit violetter Farbe. Die Lösung zeigt starken rothen Dichroismus. Die alkoholammoniakalische Lösung ist purpurroth.

Der Farbstoff färbt sehr blau violett.

Beispiel III. Zu einem Gemisch von 20 kg Tetramethyldiamidobenzophenon, 7 kg β-Naphtol und 10 kg Chlorzink giebt man 11,5 kg Phosphoroxychlorid und erwärmt zwölf Stunden lang auf 100 bis 110°.

Die Masse wird mit kaltem Wasser und dann mit Ammoniaklösung, bis sie zinkfrei ist, ausgelaugt. Alsdann löst man in verdünnter Salzsäure, filtrirt und fällt das Filtrat mit Kochsalz.

Der Farbstoff löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser; in alkoholischem Ammoniak löst er sich ebenfalls mit blauer Farbe; er färbt blau.

Beispiel IV. 20 kg Tetramethyldiamidobenzophenon, 7 kg α-Naphtol und 10 kg Chlorzink werden zusammengeschmolzen. In die Schmelze leitet man 7,5 kg Chlorkohlenoxydgas und erhält dieselbe dann noch vier Stunden auf 100 bis 110°.

Der Farbstoff wird nach Beispiel III. gereinigt. Er ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter löslich; in alkoholischem Ammoniak löst er sich mit blauer Farbe. Er färbt rein blau.

Als tetraalkylirte Diamidobenzophenone kommen in Betracht: Tetramethyl-, Tetraäthyl- und Dimethyldiäthyldiamidobenzophenon, als Phenole das Phenol, Resorcin, α- und β-Naphtol.

Als Kondensationsmittel können die für Aldehyd- und Ketonkondensationen bekannten in Anwendung kommen.

B. Umwandlung vorstehender Farbstoffe in ihre Sulfosäuren.

Beispiel I. 50 kg des Farbstoffes aus Tetramethyldiamidobenzophenon und Phenol werden in 100 kg rauchender Schwefelsäure von 10 Proc. Anhydridgehalt gelöst und so lange auf 100 bis 150° erhitzt, bis eine mit Wasser verdünnte Probe durch kohlensaures Natron nicht mehr gefällt wird. Die Schmelze wird mit Wasser verdünnt, mit Kalk neutralisirt und die vom Gyps abfiltrirte Lösung zur Trockne verdampft.

Der Farbstoff färbt aus saurer Lösung rothviolett.

Beispiel II. 20 kg des nach A. III. dargestellten Farbstoffes werden mit 50 kg 66grädiger Schwefelsäure so lange erhitzt, bis in einer mit Wasser verdünnten Probe kohlensaures Natron keine Fällung mehr hervorruft. Der Farbstoff wird, wie bekannt rein dargestellt.

Der Farbstoff färbt blau.

In ähnlicher Weise können Mono- bis Polysulfosäuren mit Hülfe von Schwefelsäurechlorhydrin, Aethionsäureanhydrid, Chloräthylschwefelsäure, Schwefelsäure und reinem Pyrosulfat oder Pyrophosphat dargestellt werden.

C. Einführung von Amidogruppen in die Farbstoffe oder deren Sulfosäuren.

Beispiel I. 10 kg der Farbbase aus Tetramethyldiamidobenzophenon und Phenol werden mit 10 Thln. alkoholischen Ammoniaks in einem Autoklaven 24 Stunden oder so lange auf ca. 180° erhitzt, bis die rothe Farbe der Lösung verschwunden ist. Man destillirt nach beendeter Einwirkung das überschüssige Ammoniak und den Alkohol ab und stellt aus dem Rückstand das salzsaure Salz des Farbstoffes dar.

Der Farbstoff färbt rothviolett.

Beispiel II. 20 kg der bei vorstehendem Beispiel angewendeten Farbbase werden mit 8,5 kg α-Naphtylamin und 10 kg Chlorzink so lange auf 180° erhitzt, bis eine Probe der Schmelze mit alkoholischem Ammoniak keine blaue Lösung mehr giebt, sondern eine schmutzig rothe Färbung hervorruft.

Der Farbstoff färbt rein blau.

Beispiel III. 20 kg des Natronsalzes der Sulfosäure des Farbstoffes aus Tetramethyldiamidobenzophenon und Phenol werden mit 10 Thln. Anilin und 1 Thl. Benzoësäure 24 Stunden auf 180 bis 200° erhitzt.

Der Farbstoff färbt violettstichig blau.

Als Amine finden Verwendung: Ammoniak und die substituirten Ammoniake der Fettsäurereihe, wie Methylamin, Dimethylamin etc., Anilin, Ortho- und Paratoluidin, Xylidin, Kumidin, α- und β-Naphtylamin, Aethylanilin.

D. Darstellung von Sulfosäuren aus den basischen Farbstoffen.

Beispiel. 20 kg des Farbstoffes aus Tetramethyldiamidobenzophenon, Phenol und Anilin werden mit 40 kg rauchender Schwefelsäure von 10 Proc. Anhydridgehalt so lange auf 100° erhitzt, bis kohlensaures Natron in einer mit Wasser verdünnten Probe keine Fällung mehr hervorruft. Man verdünnt dann die Schmelze mit Wasser, sättigt mit Kalk und filtrirt die Lösung des farbstoffsulfosauren Kalkes ab. Das Filtrat wird eingedampft.

Der Farbstoff färbt violett blau.

Ausser der rauchenden Schwefelsäure kann man zur Einführung einer oder mehrerer Sulfogruppen die unter B. angeführten Körper anwenden.

Pittakal, Eupittonsäure: $C_{25}H_{26}O_9 = C_{19}H_8(O.CH_3)_6O_3$.

Das Pittakal (von πίττα, Pech, und καλός, schön) wurde schon im Jahre 1835 von Reichenbach[1]) aus Buchenholztheer erhalten, aber nicht näher untersucht. In neuerer Zeit ist sein Auftreten bei der Verarbeitung des Buchenholztheeröls von Grätzel[2]) beobachtet worden. Liebermann[3]) und A. W. Hofmann[4]) haben es genauer untersucht. Letzterer stellte seine Konstitution fest und fand, dass es bei der Oxydation eines Gemenges von Pyrogallussäuredimethyläther: $C_6H_3(OH)(O.CH_3)_2$, und Methylpyrogallussäuredimethyläther: $C_6H_2(CH_3)(OH)(OCH_3)_2$, gebildet wird, wenn man die Natronsalze dieser beiden, im Buchenholztheer vorkommenden Substanzen mit kleinen Mengen Natronhydrat auf 200 bis 220° im Oelbade erhitzt:

$$2\,C_8H_{10}O_3 + C_9H_{12}O_3 + 3\,O = C_{25}H_{26}O_9 + 3\,H_2O.$$

(Pyrogallussäuredimethyläther) (Methylpyrogallussäuredimethyläther) (Eupittonsäure)

Die Oxydation geschieht hierbei durch den Sauerstoff der Luft. Andere Oxydationsmittel, wie Kaliumdichromat, Kaliumpermanganat, Eisenchlorid, rothes Blutlaugensalz, Quecksilberchlorid, Arsensäure, bewirken keinen günstigeren Erfolg.

Darstellung. Man löst 2 Mol. Pyrogallussäuredimethyläther und 1 Mol. Methylpyrogallussäuredimethyläther in Alkohol auf, setzt die zur Salzbildung nöthige Menge und noch $1/4$ mehr Natronhydrat hinzu und erhitzt die Mischung etwa eine halbe Stunde im Oelbade auf 200 bis 220°. Sie nimmt bald eine grünliche Farbe an, welche allmählich in Blau übergeht. Man kann die Blaubildung wesentlich beschleunigen, wenn man der erhitzten Masse von Zeit zu Zeit einen Tropfen Wasser zusetzt. Schliesslich wird ein blauer Rückstand erhalten, welcher in Wasser mit derselben Farbe löslich ist. Salzsäure scheidet eine braunrothe, harzige Masse ab, welche durch Auflösen in Alkohol, Verdampfen des Lösungsmittels, Wiederauflösen des erhaltenen hellrothen, schwach krystallinischen Pulvers in siedendem

[1]) Berzelius' Jahresb. (1835) 14, 358. — [2]) Zeitschr. f. chem. Grossgew. 1876, 204; Wagner's Jahresb. f. 1877, 940; Ber. (1878) 11, 2085. — [3]) Ber. (1876) 9, 334; (1878) 11, 1104. — [4]) Ibid. (1878) 11, 1455; (1879) 12, 1371, 2216.

Alkohol und Versetzen mit Aether Krystalle der reinen Säure liefert. Das mit Salzsäure versetzte blaue Produkt kann auch, um die reine Säure zu erhalten, zuerst mit Aether ausgeschüttelt werden, um unangegriffenen Dimethyläther zu entfernen. Nach dem Abheben des Aethers wird dann die wässerige Flüssigkeit, in welcher braune Flocken suspendirt sind, mit siedendem Benzol ausgeschüttelt. Die gelbe Benzollösung liefert nach dem Verdampfen einen gelben Rückstand von Eupittonsäure, welcher noch durch Behandeln mit Alkohol gereinigt wird. Die Ausbeute an Eupittonsäure betrug höchstens bis zu 10 Proc. des Gemisches der Salze.

Zur Darstellung der Eupittonsäure im Grossen hat R. Gottheil in Berlin [P. R. Nr. 9328 [1])] (erloschen) folgendes Verfahren vorgeschlagen. Die schweren Oele des Holztheers werden nochmals destillirt, das Destillat mit 25 Proc. Alkali in Form einer sechs- bis zehnprocentigen Lösung versetzt, erwärmt und die indifferenten Oele abgenommen. Die alkalische Lösung wird heiss filtrirt und mit 25procentigem Kochsalz versetzt, wobei die Farbstoff gebende Substanz als krystallinische Masse zurückbleibt. Nach dem Auspressen wird die Krystallmasse mit dem fünffachen Volumen einer etwa 20procentigen, kohlensaures oder doppeltkohlensaures Alkali enthaltenden Lösung aufgerührt und unter Durchblasen von Luft so lange gekocht, bis die ganze Masse blau ist. Das so erhaltene eupittonsaure Natrium wird in Wasser gelöst, um es von nicht umgewandelten Oelen zu trennen und die Eupittonsäure am besten auf Zusatz von Salzsäure abgeschieden. Sie wird durch Darstellung des Natriumsalzes gereinigt.

Das Pittakal ist in Eisessig leicht mit brauner Farbe löslich, durch Alkohol wird es aus dieser Lösung als krystallinischer Niederschlag ausgeschieden. Von Alkalien wird es mit blauer Farbe aufgenommen. Ein Ueberschuss von Alkali scheidet aus diesen Lösungen die Salze der Eupittonsäure in blauen Flocken ab. Die Eupittonsäure schmilzt theilweise bei 200° unter Zersetzung. Wird die Eupittonsäure mit Wasser auf 260 bis 270° erhitzt, so entsteht Pyrogallussäuredimethyläther und eine in feinen Nadeln krystallisirende, nicht näher untersuchte Verbindung. Beim Erhitzen mit Ammoniak wird ein Triamin: $C_{25}H_{31}N_3O_7$ — wahrscheinlich Hexamethoxylpararosanilin: $C_{19}H_{13}(O.CH_3)_6N_3O$ —, erhalten, welches mit Säuren blau gefärbte Salze liefert. Dieses Triamin ist ein Farbstoff, welcher von Wolle direkt nur schwer, von geschwefelter Wolle hingegen leicht aufgenommen wird. Baumwolle muss vorher mit Tannin gebeizt werden, Seide wird in weinsaurer Lösung gefärbt. Die Eupittonsäure selbst färbt in saurer Lösung thierische Faser orange, in ammoniakalischer, besonders bei Gegenwart von Zinnbeize, blauviolett. Essigsäureanhydrid liefert die bei 265° schmelzende Diacetyleupittonsäure: $C_{25}H_{24}(C_2H_3O)_2O_9$, welche aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt. Erhitzt man eupittonsaures Natrium mit Benzoësäureanhydrid, so wird die bei 232° schmelzende Dibenzoyleupittonsäure: $C_{25}H_{24}(C_6H_5.CO)_2O_9$, gebildet. Der Methyläther der Eupittonsäure schmilzt bei 242°, der Aethyläther bei 202°.

Salze. Das eupittonsaure Natrium: $C_{25}H_{24}Na_2O_9$, entsteht, wenn man eine alkoholische Lösung der Säure mit einer Lösung von Natriumhydroxyd versetzt. Der anfangs flockige, blaue Niederschlag verwandelt sich, wenn man ihn 24 Stunden mit der Flüssigkeit in Berührung lässt, in

---

[1]) Das ebenfalls erloschene D. R.-P. Nr. 13 787 (Zusatz zu Nr. 9328) giebt Details über die Apparate zur Darstellung der Eupittonsäure.

ein Haufwerk kleiner prismatischer Krystalle, welche das Licht grün reflektiren. Er ist löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Das Kaliumsalz und das Ammoniumsalz sind dem Natriumsalz ähnlich. Das Ammoniumsalz verliert beim Kochen seiner Lösung Ammoniak und liefert die freie Säure. Das Barymsalz wird beim Eintragen der Säure in eine mit Ammoniak versetzte Chlorbaryumlösung erhalten und bildet, wie das Strontiumsalz und das Calciumsalz, Nadeln. Auch das Kupfer-, das Nickel- und das Kobaltsalz bilden Nadeln, die schwer löslich sind und eine dunkelblaue Farbe besitzen. Das Bleisalz krystallisirt in hellröthlichen Nadeln; es wird, wie auch das Zinksalz und alle anderen genannten Salze, beim Eintragen der krystallisirten Säure in eine mit Ammoniak versetzte Lösung des betreffenden Metallsalzes dargestellt.

Anhang.

Benzaurin, Phenolbenzeïn: $C_{19}H_{14}O_2 = C\begin{cases} C_6H_5 \\ [1]C_6H_4[4]OH. \\ [1]C_6H_4[4]O \end{cases}$

Dieser Körper, welchen man als das innere Anhydrid eines Dioxytriphenylkarbinols auffassen kann, entsteht nach O. Döbner[1]) bei der Einwirkung von Benzotrichlorid auf Phenol.

Zur Darstellung erwärmt man 1 Mol. Benzotrichlorid mit 2 Mol. wasserfreiem Phenol in einer Schale auf dem Wasserbade, entfernt aus dem entstandenen rothen Harz das Phenol mit Wasserdampf, zieht den Farbstoff aus dem Rückstande mit saurem schwefligsaurem Natrium aus und schlägt ihn mit Salzsäure aus dem Filtrat nieder.

Der Farbstoff ist wenig in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig löslich. Von Alkalien wird er mit violettrother Farbe gelöst, welche beim Stehen an der Luft allmählich verschwindet. Säuren fällen ihn aus der alkalischen Lösung in hellrothen Flocken wieder aus. Die violettrothe Farbe der alkalischen Lösung haftet nicht auf der Faser; die Lösung des freien Farbstoffs färbt goldgelb. Das Benzaurin schmilzt bei einer wenig über 100° liegenden Temperatur und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Mit Zink und Salzsäure wird es vollkommen entfärbt und geht in Dioxytriphenylmethan über. Essigsäureanhydrid verwandelt es in ein farbloses, bei 119° schmelzendes Acetylderivat, $C_{23}H_{20}O_5 = C_{19}H_{14}O_2(C_2H_3O)_2O$, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol ist und aus verdünntem Alkohol in grossen, rhomboëdrischen, farblosen Krystallen erhalten wird. Schmelzendes Kali führt das Benzaurin entweder in Di-p-oxybenzophenon und Benzol oder in Paraoxybenzoësäure, Phenol und Benzol über:

$$\text{I.}\quad C_{19}H_{14}O_2 + H_2O = C_{13}H_{10}O_3 + C_6H_6,$$
$$\text{II.}\quad C_{19}H_{14}O_2 + 2H_2O = C_7H_6O_3 + C_6H_6O + C_6H_6.$$

---

[1]) Ber. (1879) 12, 1462; Ann. 217, 223; vergl. Ber. (1878) 11, 1350, D. R.-P. Nr. 4322.

Resorcinbenzeïn[1]: $C_{38}H_{30}O_9 = (C_{19}H_{14}O_4)_2 + H_2O$.

Darstellung. Das Resorcinbenzeïn wird erhalten, wenn man 1 Mol. Benzotrichlorid und 2 Mol. Resorcin vermischt und anfangs gelinde, schliesslich auf 180 bis 190° erwärmt. Man befreit nach dem Erkalten die tiefrothe, metallisch glänzende Masse durch Auskochen mit Wasser vom Resorcin, löst den Rückstand in verdünnter Natronlauge auf und fügt Essigsäure zu dem Filtrat, wodurch ein gelber, krystallinischer Niederschlag erhalten wird, welcher mit Wasser gewaschen und aus einem Gemisch von Alkohol und Eisessig umkrystallisirt wird.

Das Resorcinbenzeïn ist in Wasser, Aether und Benzol unlöslich. Die aus der alkalischen Lösung mit Säuren gefällte Verbindung ist in Alkohol ziemlich löslich, in krystallisirtem Zustande wird sie von Alkohol wenig, besser nach Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure aufgenommen. Die Lösung besitzt eine gelbrothe Farbe, fluorescirt in verdünntem Zustande ähnlich wie Fluoresceïn und färbt die Faser gelb. Beim raschen Erkalten der alkoholischen sauren Lösung erhält man koncentrisch gruppirte, gelbe Nadeln, beim langsamen Erkalten grosse, regelmässig ausgebildete Prismen, die im durchfallenden Lichte gelb, im reflektirten violettroth erscheinen.

Wird das krystallisirte Resorcinbenzeïn auf 130° erhitzt, so verliert es 2 Mol. Wasser und geht in eine Substanz von der Zusammensetzung: $C_{38}H_{26}O_7$, über. Beim Erhitzen über 200° erfährt es tiefere Zersetzung.

Reduktionsmittel verwandeln das Resorcinbenzeïn in Tetraoxytriphenylmethan. Wird es in essigsaurer Lösung mit 8 Mol. Brom behandelt, so entsteht das dem Eosin sehr ähnliche Tetrabromderivat: $C_{19}H_{10}Br_4O_4$. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig und den anderen üblichen Lösungsmitteln. Seine Alkalisalze sind schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich mit der granatrothen Farbe der Eosinsalze. Ihre Lösungen fluoresciren schwächer als die der Eosinsalze.

Wolle und Seide wird von dem Bromderivat ähnlich wie von Eosin gefärbt; auch das Spektrum des Körpers kommt dem des Eosins sehr nahe.

---

[1]) Ber. (1880) **13**, 610, vergl. D. R.-P. Nr. 4322 (vom 26. Februar 1878) der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation; nach O. Fischer, Ann. (1881) **206**, 137, entsteht aus Benzoësäure, Resorcin und Chlorzink ein in Ammoniak mit Fluorescenz löslicher Farbstoff, der wahrscheinlich zu dem Resorcinbenzeïn in naher Beziehung steht.

Sechsunddreissigstes Kapitel.

Phtaleïne. — Fluoresceïn und Uranin. — Chrysolin. — Aureosin. — Rubeosin. — Eosin. — Erythrin. — Primerose. — Erythrosin G. — Eosin J. — Eosin B N. — Phloxin P. — Cyanosin. — Rose bengale. — Erythrosin B. — Cyanosin B. — Rose bengale B. — Homofluoresceïn. — Rhodamin. — Galleïn. — Coeruleïn. — Coeruleïn S. — Chinophtalon. — Chinophtalin. — Chinolingelb.

f) Phtaleïne.

Allgemeines über Phtaleïne vergl. Bd. I, 780.

Fluoresceïn: $C_{20}H_{12}O_5 = C\begin{cases} C_6H_3\begin{cases}OH \\ | \\ O \\ | \\ OH\end{cases} \\ C_6H_3 \\ C_6H_4.CO.O \end{cases}$.

Das Fluoresceïn, resp. sein Natronsalz, welches unter dem Namen Uranin in den Handel kommt, wird nur in beschränktem Maassstabe als Farbstoff benutzt und dient im Wesentlichen zur Herstellung von Halogen- und Halogennitroderivaten. Es wurde im Jahre 1871 von A. Baeyer[1]) durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Resorcin auf ca. 200° dargestellt. Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_8H_4O_3 + 2\,C_6H_6O_2 = 2\,H_2O + C_{20}H_{12}O_5.$$

Darstellung[2]). Das Fluoresceïn kann durch direktes Zusammenschmelzen von Phtalsäureanhydrid und Resorcin mit oder ohne Zusatz von Chlorzink hergestellt werden.

Im ersteren Falle erhitzt man in einem gusseisernen Kessel 25 kg Resorcin zum Schmelzen, fügt dann 17 kg Phtalsäureanhydrid hinzu und giebt, sobald die Temperatur auf 185° gestiegen ist, 8 kg pulverförmiges

---

[1]) Ber. (1871) **4**, 558, 662; (1874) **7**, 1211; Ann. (1876) **183**, 2. (1882) **212**, 347. — [2]) Vergl. besonders O. Mühlhaeuser, Dingl. (1887) **263**, 49 ff.; ferner Monit. scient. 1878, 1170; Jahresb. 1878, 561, 1185.

Chlorzink hinzu. Man schliesst hierauf den Kessel mit einem Deckel, durch dessen in der Mitte angebrachtes Loch ein Eisenstab eingeführt wird. Nach Verschluss des Kessels wird etwa fünf Minuten lang gerührt, worauf Reaktion eintritt, welche in kurzer Zeit beendigt ist. Man hört mit Rühren auf und erhitzt die Schmelze ungefähr zehn Stunden lang auf 190 bis 200°. Der erkaltete, spröde, an der Oberfläche schwarz, im Innern braun aussehende Kuchen wird herausgeschlagen. Er wiegt 45,8 kg.

Zur Reinigung löst man die Schmelze in verdünnter Natronlauge, filtrirt, fällt mit Salzsäure und entfernt die Mineralsäure durch Aufkochen mit Wasser und Dekantiren. Die Ausbeute beträgt 36,5 kg Fluoresceïn.

Beim Verschmelzen des Resorcins und des Phtalsäureanhydrids ohne Chlorzink wendet man etwas mehr Phtalsäureanhydrid (17,5 kg auf 25 kg Resorcin) an und erhitzt die Schmelze etwa 30 Stunden auf 200 bis 205°. Die Ausbeute an der Rohschmelze beträgt 37,5 kg, an reinem durch Auflösen in Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure gereinigtem Fluoresceïn 36 kg.

Handelt es sich darum, reines Fluoresceïn darzustellen, so erhitzt man nach Baeyer's[1]) Vorschrift 5 Thle. Phtalsäureanhydrid und 7 Thle. Resorcin im Oelbade auf 195 bis 200°, bis die Masse fest geworden ist. Bei grösseren Mengen dauert die Reaktion sechs bis acht Stunden. Nach dem Erkalten wird das Produkt zerkleinert, mit Wasser ausgekocht, mit Alkohol gewaschen, um die harzigen Nebenprodukte zu entfernen, und dann in verdünnter Natronlauge gelöst. Man fällt hierauf das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure und extrahirt mit Aether, welcher das hydratische Fluoresceïn mit grösster Leichtigkeit aufnimmt. Die ätherische Lösung wird mit etwas absolutem Alkohol versetzt und der Aether abdestillirt, worauf sich das Fluoresceïn in dunkelrothen Krystallkörnern oder Krusten abscheidet. Eine andere Reinigungsmethode besteht darin, dass man das rohe Fluoresceïn mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge verdünnter Natronlauge kocht, wobei Verunreinigungen durch das Fluoresceïn grösstentheils ausgefällt werden. Ist das letztere sehr verunreinigt, so kann man die Lösung in Natronlauge mit Chlorcalcium versetzen, den entstandenen dunkelbraunen Niederschlag abfiltriren, den Kalk durch phosphorsaures Natron fällen (wobei gleichfalls Verunreinigungen mitfallen) und aus dem Filtrat das Fluoresceïn durch eine Säure abscheiden.

Das mit Säuren aus seiner alkalischen Lösung gefällte Fluoresceïn bildet gelbe Flocken, welche die Formel $C_{20}H_{14}O_6$ besitzen und wohl das eigentliche Resorcinphtaleïn[2]) bilden. In diesem Zustande ist es in Alkohol und Aether leicht löslich. Es verliert jedoch leicht 1 Mol. Wasser und geht in das gewöhnliche Fluoresceïn über. Letzteres wird in krystallisirtem Zustande von Wasser, Alkohol, Aether, Holzgeist, Aceton, Benzol, Toluol oder Chloroform kaum oder erst beim längeren Kochen gelöst. Leicht hingegen ist es in heissem Eisessig löslich. In trocknem Zustande bildet es ein gelbrothes Pulver, das beim Erhitzen über 290° sich zersetzt. Es färbt Seide und Wolle echt gelb mit einem Stich ins Röthliche; zu den Beizen hat es keine Verwandtschaft. Das Fluoresceïn ist eine

---

[1]) Ann. (1876) **183**, 3. — [2]) Ann. (1882) **212**, 347.

schwache Säure und liefert nicht gut charakterisirte Salze, von denen keines krystallisirt erhalten werden konnte. Von ätzenden und kohlensauren Alkalien, Kalk- und Barytwasser giebt es mit rothgelber Farbe gelbgrüne Fluorescenz [1]), welcher der Körper seinen Namen verdankt. Die ätherische Lösung des Fluoresceïns ist hellgelb, ohne Fluorescenz, die alkoholische fluorescirt grün.

Ausser Resorcin geben noch Pyrogallussäure und Phloroglucin beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid gefärbte Schmelzen. Löst man dieselben in verdünnter Natronlauge, so liefert nur die aus Resorcin erzeugte Schmelze eine grüne Fluorescenz, während die aus Pyrogallussäure eine blaue, die aus Phloroglucin eine rothe Lösung ohne Fluorescenz giebt.

Wird Fluoresceïn in starker Kalilauge gelöst, so bildet sich das eigentliche Resorcinphtaleïn. Bei der Einwirkung von schmelzendem Natronhydrat entsteht zuerst Monoresorcinphtaleïn: $C_{14}H_{10}O_5$, und Resorcin; wird das Monoresorcinphtaleïn (Schmelzp. 200°) weiter mit Natronhydrat geschmolzen, so zerfällt es in Resorcin, Benzoësäure und Kohlensäure (resp. Ameisensäure). Fluoresceïn mit Natronlauge und Zinkstaub erwärmt, geht in das farblose Fluorescin (Tetraoxytriphenylmethankarbonsäure) über, welches beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung als farbloser Firniss zurückbleibt. Es ist in Alkalien ohne Färbung löslich, geht aber beim längeren Stehen an der Luft wieder in Fluoresceïn über. Koncentrirte Schwefelsäure löst Fluoresceïn in der Kälte oder besser bei gelindem Erwärmen mit dunkelrother Farbe; auf Zusatz von Wasser scheidet sich unverändertes Fluoresceïn und eine Verbindung von Fluoresceïn und Schwefelsäure ab, welche bei 140 bis 150° scheinbar ohne Zersetzung schmilzt [2]). Beim Erhitzen des Fluoresceïns mit viel koncentrirter Schwefelsäure entsteht ein dem Coeruleïn analoger Körper. Von koncentrirter Salpetersäure wird das Fluoresceïn je nach den Bedingungen in Dinitro- oder Tetranitrofluoresceïn verwandelt. Brom liefert Mono-, Di- oder Tetrabromfluoresceïn (Eosin); analog verhält sich Jod, mit unterchloriger Säure entstehen ebenfalls Substitutionsprodukte. Einige dieser Substanzen finden in der Technik als Farbstoffe Anwendung. Von rauchender Jodwasserstoffsäure wird das Fluoresceïn beim Erhitzen auf ca. 200° nicht verändert. Gelinde wirkende Oxydationsmittel verändern es ebenfalls nicht. Wird Fluoresceïn mit Essigsäureanhydrid gekocht, so geht es in Diacetylfluoresceïn: $C_{20}H_{10}(C_2H_3O)_2O_5$, über, welches farblose, in Aether

[1]) Hagenbach, Pogg. Ann. **146**, 399. Die Fluorescenz verschwindet bei Gegenwart freier Säure sofort; das Fluoresceïn ist daher von Krüger, Ber. (1876) **9**, 1572, als Indikator beim Titriren — besonders von gefärbten Lösungen — empfohlen worden. — [2]) Eine Fluoresceïnsulfosäure wird nach C. Graebe, Ber. (1885) **18**, 1129 durch Schmelzen von Sulfophtalsäure mit Resorcin erhalten.

und Benzol unlösliche, in Alkohol und Holzgeist schwer, in Eisessig und heissem Aceton leicht lösliche, bei 200° schmelzende Nadeln bildet. Bromäthyl verwandelt Fluoresceïnkali beim Erhitzen in alkoholischer Lösung auf 120° in das bei 155 bis 156° schmelzende Monoäthylfluoresceïn: $C_{20}H_{11}O_5.C_2H_5$; wendet man Fluoresceïnsilber an, so entsteht Diäthylfluoresceïn: $C_{20}H_{10}O_5(C_2H_5)_2$. Benzoylchlorid erzeugt das bei 215° schmelzende Dibenzoylfluoresceïn: $C_{20}H_{10}O_5(C_6H_5.CO)_2$. Letzteres ist schwer in Alkohol, Aether und Methylalkohol, leicht in heissem Aceton löslich. Fünffachchlorphosphor verwandelt das Fluoresceïn in das bei 252° schmelzende Chlorid: $C_{20}H_{10}Cl_2O_3$.

$$\textbf{Uranin: } C_{20}H_{10}O_5Na_2 = C\left\{\begin{array}{l} [1]C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[3]ONa \\ [5] \end{array}\right\}O \\ [1]C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[5] \\ [3]ONa \end{array}\right. \\ [1]C_6H_4.[2]CO.O \end{array}\right. .$$

Das von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, von den Farbwerken, vorm. Meister, Lucius und Brüning und von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation unter dem Namen Uranin in den Handel gebrachte Natronsalz des Fluoresceïns bildet ein gelbbraunes, in Wasser mit gelber Farbe lösliches Pulver. Die wässerige Lösung zeigt intensiv gelbgrüne Fluorescenz. Der Farbstoff ist in Alkohol leicht löslich. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung scheidet sich die Farbstoffsäure (Fluoresceïn) in gelben Flocken aus. Natronlauge färbt die wässerige Lösung dunkler. In koncentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit gelber Farbe und sehr schwacher Fluorescenz.

Anwendung. Wolle und Seide werden von Uranin in schwach angesäuertem Bade gelb gefärbt; jedoch wird der Farbstoff nur in beschränktem Maasse und zwar besonders nur für Wolldruck angewendet, da die damit erzielte Farbe nicht genügend echt ist und an Schönheit anderen gelben Farben nachsteht. Für Baumwolle wird das Uranin nicht benutzt, da es auf dieser Faser nicht genügend fixirt werden kann.

Seide wird mit Uranin im gebrochenen Bastseifenbade gefärbt. Die Badische Anilin- und Sodafabrik giebt darüber folgende Vorschrift:

Auf 1 kg Seide:

10 Liter Wasser,
5 „ Bastseifenlösung,

50 ccm Schwefelsäure von 7° B.,
10 g Uranin, gelöst in
1 Liter Wasser und filtrirt, kalt

eingehen und erwärmen bis 75° C., spülen und kalt durchziehen durch 10 Liter Wasser und 15 ccm Essigsäure von 7° B., auswinden und trocknen.

Wolle färbt man mit Schwefelsäure oder Weinsteinpräparat.

Auf 5 kg Wolle:

50 Liter Wasser,
150 g Schwefelsäure von 7° B.
(oder 350 „ Weinsteinpräparat),
50 „ Uranin, gelöst in
5 Liter warmem Wasser und filtrirt.

Man geht bei 30° C. ein und erwärmt bis zum Kochen.

Chrysolin [Mo]: $C_{27}H_{16}O_5Na_2 = C \begin{cases} C_6H_2 \begin{cases} CH_2.C_6H_5 \\ ONa \end{cases} \\ \qquad\quad O \\ C_6H_3 \{ ONa \\ C_6H_4.CO.O \end{cases}$

Der Farbstoff wurde 1877 von F. Reverdin[1]) durch Erhitzen von Resorcin, Phtalsäureanhydrid und Benzylchlorid bei Gegenwart von koncentrirter Schwefelsäure dargestellt.

Darstellung. 1 kg Phtalsäure wird mit
460 g . . . . Schwefelsäure
auf 130 bis 140° erhitzt, um Phtalsäureanhydrid zu erzeugen. Zu dem Reaktionsprodukt werden
1 kg . . . . Resorcin,
460 g . . . . Schwefelsäure und
1 kg . . . . Benzylchlorid
gebracht, und das Gemenge zuerst drei bis vier Stunden im Wasserbade, dann nach dem Aufhören der Salzsäureentwickelung zwölf Stunden bei 135 bis 145° im Oelbade erwärmt. Das erkaltete Produkt wird mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure versetzt. Man wäscht hierauf den erhaltenen Niederschlag mit Wasser aus, löst ihn in kohlensaurem Natrium auf und dampft zur Trockne.

Das Chrysolin bildet eine in Wasser und Alkohol leicht, in verdünntem Glycerin weniger lösliche, kantharidenglänzende Masse,

---

[1]) Monit. scientif. 1877, 860; Jahresb. f. 1877, 1233; Zeitschr. chem. Grossgew. 2, 456, 668; 3, 625.

welche beim Zerreiben ein rothbraunes Pulver liefert. Die wässerige Lösung fluorescirt grün, auf Zusatz von Salzsäure entsteht unter Verschwinden der Fluorescenz ein gelber, flockiger Niederschlag, der aus dem benzylirten Fluoresceïn besteht. Brom, Jod und Salpetersäure erzeugen mit Chrysolin schöne Farbstoffe. Seide und Wolle werden direkt gefärbt, jedoch empfiehlt sich eine vorhergehende Beizung mit Blei- oder Aluminiumacetat. Die Farbe des Chrysolins, die sich der von Curcuma nähert, widersteht gut dem Licht.

Der Farbstoff dient wesentlich zum Färben von Seide; für Wolle wird er wenig, für Baumwolle nicht angewendet. Man färbt Wolle und Seide mit Chrysolin in neutralem Bade oder besser unter Zusatz von Alaun.

Substitutionsprodukte des Fluoresceïns.

Das Fluoresceïn ist, wie oben erwähnt wurde, selbst ein gelber Farbstoff und wird von Wolle und Seide direkt aufgenommen. Da seine Nüance jedoch nicht besonders schön ist und bessere und billigere gelbe Farbstoffe zur Verfügung stehen, so findet es in der Färberei nur beschränkte Verwendung. Desto grössere Bedeutung haben seine Substitutionsprodukte erlangt.

Lässt man Chlor, Brom oder Jod auf Fluoresceïn einwirken, so treten Halogenatome successive in den Resorcinrest ein, und es entstehen Farbstoffe (Eosine), welche sich durch ihre prachtvolle rothe Farbe auszeichnen. Die mit Jod erhaltenen zeigen die röthesten Nüancen. In analoger Weise wirkt Salpetersäure, insofern durch dieselbe Nitrogruppen in den Resorcinrest eingeführt werden. Man kennt auch Fluoresceïnderivate, welche gleichzeitig Bromatome und Nitrogruppen in dem Resorcinrest enthalten.

Je mehr Halogenatome der Farbstoff in dem Resorcinrest enthält, desto röther ist seine Nüance.

Andererseits kann man Chlor- und Bromderivate des Fluoresceïns auch dadurch erhalten, dass man von Chlor- oder Bromphtalsäuren ausgeht und dieselben mit Resorcin zusammenschmilzt. In der Technik wendet man hauptsächlich Di- oder Tetrachlorphtalsäure an. Die auf diesem Wege gebildeten Halogenderivate des Fluoresceïns liefern bei der Einwirkung von Halogenen Eosine, welche ein noch blaueres Roth [1]) als die aus Phtalsäure hergestellten Farbstoffe zeigen.

---

[1]) Vergl. Ber. (1884) 17, 2495 Anm.

Chlorsubstitutionsprodukte des Fluoresceïns.

Chlorirte Fluoresceïne sind entweder aus Fluoresceïn und chlorabgebenden Substanzen (unterchlorigsaurem Natrium, Chlorkalk) oder aus Resorcin und gechlorten Phtalsäuren bereitet worden. Genaue Untersuchungen liegen über diese Verbindungen bisher noch nicht vor.

Ein Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung unterchlorigsaurer Salze auf die sogenannten Phtaleïne liessen sich Ed. Willm, G. Bouchardat und Ch. Girard in Deutschland patentiren. (D. R.-P. Nr. 2618; erloschen.)

Nach denselben werden die durch Kondensation von zweibasischen Säuren auf Phenole und Diphenole (soll wohl heissen Dioxyderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe) entstehenden Produkte (wie die Phtaleïne, Succineïne, Carboneïne u. s. w.) zunächst in alkalischer Lösung mit unterchlorigsauren Salzen, besonders mit denen der Alkalien oder der alkalischen Erden und sodann mit Salzsäure behandelt. Dabei entstehen Chlorderivate. Der aus Fluoresceïn entstehende Farbstoff wurde Aureosin genannt.

Aureosin.

Mit diesem Namen bezeichneten Ed. Willm, G. Bouchardat und Ch. Girard in ihrem jetzt erloschenen deutschen Patent Nr. 2618 [1]) vom 4. August 1877 einen dem Eosin ähnlichen Farbstoff, welcher nach folgender Methode gewonnen wird.

1 kg Fluoresceïn wird in 10 Liter kaltem Wasser mit einem geringen Ueberschuss von kaustischem Natron in Lösung gebracht, dann mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium oder Chlorkalk, welche 1,7 kg wirksames Chlor enthält, versetzt und endlich mit einem kleinen Ueberschuss von Salzsäure sauer gemacht. Hierbei entwickelt sich Kohlensäure, und die Mischung riecht nach Chloroform. Der dabei entstandene Niederschlag wird abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen. Er ist rein genug, um direkt verwendet werden zu können.

Das Aureosin ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien. Die koncentrirte Lösung ist braun; etwas verdünnt erscheint sie oberflächlich grün, sehr verdünnt rosenroth, im durchfallenden Lichte mit einem gelblichgrünen Dichroïsmus. Es färbt Wolle und Seide ohne Beize mit den nämlichen Farbenerscheinungen. Wird Aureosin mit verdünnter Salpetersäure oder besser mit Kalisalpeter und Eisessig nitrirt, so entsteht ein prachtvoller, rother Farbstoff (Rubeosin), der durch Ausfällen mit Wasser erhalten wird.

Rubeosin.

Zur Darstellung des Rubeosins wird nach dem Patent Nr. 2618 Aureosin mit verdünnter Salpetersäure (1 Thl. gewöhnliche Salpetersäure

---

[1]) Ber. (1877) 10, 2247; (1878) 11, 1950.

und 2 bis 3 Thle. Wasser) gekocht, oder besser 1 Thl. Aureosin wird mit $^1/_2$ Thl. trocknem Kalisalpeter und 1 Thl. Eisessig auf 50 bis 100° erwärmt. Der Farbstoff wird aus der essigsauren Lösung mit Wasser ausgefällt, ausgewaschen und getrocknet. Zum Färben wird 1 Thl. Rubeosin in einer Lösung von $^2/_3$ Thln. kohlensaurem Natron in 100 Thln. Wasser aufgelöst, die Lösung schwach angesäuert und erwärmt.

Das Rubeosin (freie Säure) bildet ein braungelbes, in Wasser unlösliches, in Alkohol mit braungelber Farbe und grüner Fluorescenz lösliches Pulver. Von Natronlauge wird es mit rother Farbe und grüner Fluorescenz gelöst. In koncentrirter Schwefelsäure ist es mit gelber Farbe löslich; beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser scheidet sich ein gelber Niederschlag ab.

Aureosin und Rubeosin kommen nicht mehr in den Handel.

Ziemlich erhebliche Mengen von gechlorten Fluoresceïnen werden aus Dichlorphtalsäure und Tetrachlorphtalsäure durch Verschmelzen mit Resorcin hergestellt. Die so erhaltenen Substanzen kommen jedoch nicht in den Handel, sondern werden in die entsprechenden Brom- und Jodderivate umgewandelt. Letztere sind unten näher beschrieben.

Bromsubstitutionsprodukte des Fluoresceïns.

Bei der Einwirkung des Broms auf Fluoresceïn entstehen je nach der Menge des angewandten Broms verschiedene Substitutionsprodukte.

Das Monobromfluoresceïn wird durch Zufügen einer 20procentigen Lösung von Brom in Eisessig, welche die 1 Mol. entsprechende Brommenge enthält, zu Fluoresceïn, das in dem vierfachen Gewicht Eisessig suspendirt ist, erhalten. Die braune, klare Flüssigkeit erstarrt nach einigen Minuten zu einem Brei gelbrother, amorpher Körner, die, von der Mutterlauge befreit und mit verdünnter Essigsäure abgewaschen, nach dem Trocknen in verdünnten Alkalien mit röthlicher Farbe und matter, grüner Fluorescenz löslich sind. Der Körper ist sehr leicht in Alkohol, Holzgeist und Aceton löslich, ebenso in heissem Eisessig, schwer in kaltem Eisessig und Aether, unlöslich in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Weder er selbst, noch die Acetylverbindung konnten krystallisirt erhalten werden.

Das Dibromfluoresceïn (aus 1 Mol. Fluoresceïn und 2 Mol. Brom erhalten) ist schwer löslich in Alkohol und Essigäther. In Alkalien löst es sich leicht mit rothgelber Farbe und schwach gelbgrüner Fluorescenz. Es schmilzt bei 260 bis 270°. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht daraus das aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirende, bei 208 bis 210° schmelzende Diacetyldibromfluoresceïn.

$$\textbf{Eosin [B]}: C_{20}H_6O_5Br_4K_2 = C\left\{\begin{array}{l} C_6HBr_2{-}OK \\ \quad\rangle O \\ C_6HBr_2{-}OK \\ C_6H_4{-}CO{-}O \end{array}\right. .$$

Der auch unter den Namen Eosin gelblich [A], Eosin A [B], Eosin GGF [C], wasserlösliches Eosin [M], Eosin B, Eosin A extra [DH] in den Handel kommende Farbstoff bildet das Kaliumsalz oder Natriumsalz: $C_{20}H_6O_5Br_4Na_2$, des Tetrabromfluoresceïns.

Geschichte. Das Tetrabromfluoresceïn (Tetrabromtetraoxytriphenylkarbinolkarbonsäureanhydrid) wurde 1874 von Caro entdeckt und von der Badischen Anilin- und Sodafabrik als Kalisalz (wasserlösliches Eosin, gelbliches Eosin) im Sommer 1874 in den Handel gebracht. Seine Darstellung und Zusammensetzung wurde wegen des damals in Deutschland vorhandenen ungenügenden Patentschutzes geheim gehalten. Schon am 11. December 1874 sprach Gnehm [1]) die Vermuthung aus, dass der Farbstoff zu den Phtalsäurefarbstoffen gehöre. Diese Vermuthung wurde durch A. W. Hofmann [2]) bestätigt und dann von A. Baeyer [3]) als richtig anerkannt, welcher hierauf seinerseits ausführliche Angaben über das Eosin und einige der mit demselben in Beziehung stehenden Körper machte.

Darstellung [4]). Das Eosin wird durch Bromiren von Fluoresceïn in alkoholischer oder wässeriger Lösung dargestellt. a) 1 Thl. Fluoresceïn wird mit circa 8 Thln. Alkohol angerührt und allmählich mit 1,1 Thl. Brom versetzt. Die so entstandene Lösung wird dann noch mit 1,1 Thl. Brom behandelt, wobei das Tetrabromderivat als ein krystallinischer Niederschlag abgeschieden wird. Nach dem Dekantiren wird letzterer zuerst mit wenig Alkohol, dann mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat neutral reagirt. Die Bromirung kann auch in Essigsäure vorgenommen werden. b) Man neutralisirt 5 Thle. Fluoresceïn in 200 Thln. kochendem Wasser mit Natronhydrat, setzt eine Lösung von 11 Thln. Brom in Natronhydrat zu, säuert mit Salzsäure an, wobei das Tetrabromderivat ausfällt. Die erstere Methode liefert ein schöneres Präparat. Zur Ueberführung in den eigentlichen wasserlöslichen Farbstoff wird das nach der einen oder anderen Methode erhaltene Reaktionsprodukt in heisses Wasser eingerührt, vorsichtig mit Natronhydrat oder Kalihydrat annähernd neutralisirt und abgedampft.

Der Farbstoff kommt in Form von rothen, blau glänzenden Kryställchen oder als bräunlichrothes Pulver in den Handel. Er ist in

---

[1]) Ber. (1874) 7, 1743. — [2]) Ibid. (1875) 8, 62. — [3]) Ibid. (1875) 8, 146; Ann. (1876) **183**, 38. — [4]) Ann. (1876) **183**, 38; Jahresb. f. 1878, 561, 1185; über einige Details vergl. O. Mühlhaeuser, Dingl. (1887) **263**, 49 ff.

Wasser leicht mit blaurother Farbe löslich; die verdünnte Lösung zeigt grüne Fluorescenz. Salzsäure scheidet aus der wässerigen Lösung Tetrabromfluoresceïn ab.

Das Kalisalz: $C_{20}H_6Br_4O_5K_2 + 6H_2O$, bildet undeutlich ausgebildete, meist prismatische, undurchsichtige Krystalle, welche eine blaue und gelbgrüne Oberflächenfarbe haben. Wird diese Verbindung in $^1/_2$ Thl. Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst und mit 1 Thl. Alkohol versetzt, so scheidet sich eine Verbindung mit 5 Mol. Krystallwasser in grossen, zusammengewachsenen Blättern aus, welche im durchfallenden Lichte roth sind und eine blaue und gelbgrüne Oberflächenfarbe besitzen. Aus heissem, absolutem Alkohol erhält man rothbraune, zu Büscheln vereinigte Krystalle von der Formel: $C_{20}H_6Br_4O_5K_2 + C_2H_6O$. Das Kalisalz ist in 2,6 Thln. kaltem und 2,2 Thln. heissem Wasser löslich; die koncentrirte Lösung ist dunkelgelbroth, in dünnen Schichten rosa ohne Fluorescenz, die verdünnte rothgelb mit stark grüngelber Fluorescenz. Das Absorptionsspektrum stark verdünnter Lösungen zeigt einen breiten, schwarzen Streifen im Grün. Von absolutem Alkohol wird es schwer, von gewöhnlichem leichter (in 11 Thln.) gelöst, und zeigt die Lösung eine ähnliche Farbenerscheinung wie die wässerige, nur viel stärkere gelbgrüne Fluorescenz.

Das Tetrabromfluoresceïn bildet, aus den wässerigen Lösungen seiner Salze mit Mineralsäuren gefällt, einen rothgelben, amorphen Niederschlag, welcher unlöslich in Wasser, wenig löslich in Chloroform, Benzol und siedendem Eisessig ist, besser jedoch von kochendem Alkohol aufgenommen wird. Das krystallisirte Tetrabromfluoresceïn ist in Alkohol schwerer löslich, als das amorphe. Die rothgelbe alkoholische Lösung fluorescirt nicht; die geringste Spur Alkali bewirkt eine gelbgrüne Fluorescenz. Das Eosin krystallisirt aus der heissen alkoholischen Lösung in Krystallen, welche die Zusammensetzung $C_{20}H_8Br_4O_5 + C_2H_6O$ besitzen und schon bei 100° den Alkohol verlieren.

Durch Natriumamalgam und Wasser werden die Bromatome des Eosins entfernt und Fluorescin gebildet, welches mit Kaliumpermanganat in Fluoresceïn übergeht. Koncentrirte Schwefelsäure verwandelt beim Erhitzen das Eosin in einen Körper von der Zusammensetzung: $C_{40}H_{13}Br_7O_{10}$ (Heptabromcoeruleïn des Resorcins), welcher aus Aceton in dunkelstahlblauen Nadeln krystallisirt. Bei der Einwirkung von Bromäthyl auf eine alkoholische Lösung des Kalisalzes des Eosins oder besser beim Erhitzen von Tetrabromfluoresceïn mit ätherschwefelsaurem Kali auf 140 bis 150° entsteht der rothgefärbte Monoäthyläther des Eosins (Erythrin). Eine isomere farblose Verbindung wird neben dem Diäthyläther bei der

Einwirkung von Bromäthyl oder Jodäthyl auf das Silbersalz des Eosins hervorgebracht.

Acetyltetrabromfluoresceïn entsteht beim Erhitzen von Eosin mit Essigsäureanhydrid auf 140°. Es ist schwer löslich in Alkohol, Aceton, Holzgeist und Essigäther, leichter in heissem Benzol und Chloroform und krystallisirt in farblosen, bei 278° schmelzenden Nadeln. Wird Eosin mit dem gleichen Gewicht Fünffachchlorphosphor auf 100° erhitzt, so entsteht fast quantitativ Tetrabromfluoresceïnchlorid: $C_{20}Br_4H_6O_3Cl_2$, welches durch Lösen in der siebenzigfachen Menge koncentrirter Schwefelsäure und Versetzen mit dem dreifachen Volum Alkohol, Kochen und Behandeln mit Wasser krystallisirt erhalten werden kann.

Das Eosin wird von verdünnten Alkalien nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit einem grossen Ueberschuss von Alkali entsteht zuerst das Hydrat des Tetrabromfluoresceïns, bei weiterer Einwirkung Dibrommonoresorcinphtaleïn: $C_6H_4\begin{cases}CO.C_6HBr_2(OH)_2\\CO_2H\end{cases}$ (Schmelzp. 218 bis 220°), und Dibromresorcin (Schmelzp. 92 bis 93°).

Andere Salze des Tetrabromfluoresceïns.

Das Ammoniaksalz des Eosins bildet feine rothe Nadeln, das Kalksalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt in gelbrothen Nadeln. Die Silber- und Bleiverbindung bilden rothe, amorphe, in Wasser schwer lösliche Niederschläge. Die mit Zinkoxyd (rosa bis dunkelroth je nach der Menge des Zinkoxyds) oder Thonerde (zinnoberroth) erzeugten Eosinlacke wurden von E. Turpin[1]) als Anstrichfarben für Spielwaaren dargestellt. Von diesen widersteht die letztere Verbindung der Hitze und schwefelhaltigen Dämpfen und kann zum Färben des Kautschuks dienen. Als Malerfarben angewendet, ersetzen diese beiden Lacke den Zinnober vollständig und haben vor diesem den Vortheil voraus, dass sie vollkommen unschädlich sind. In gleicher Weise bildet das Fluoresceïn einen gelben Zinklack, welcher mit dem rothen Eosinlack in beliebiger Menge vermischt die verschiedenen Töne von Miniumroth bis Bleiorange liefert. Besonders lebhafte Töne von Mattgelb bis zum Hochroth resultiren, wenn chromsaures Zink zuerst mit einer alkalischen Lösung von Eosin, hernach mit einer Alaunlösung versetzt und schliesslich zur Trockne verdampft wird. Auch die auf diesem Wege erhaltenen Farblacke sind im Stande, die bis-

[1]) Dingl. pol. J. (1878) **228**, 86; Compt. rend. (1877) **85**, 1144; Wagner's Jahresb. f. 1878, 1086; Zeitschr. chem. Grossgew. **3**, 134.

her gebräuchlichen, so giftigen Bleifarben zu ersetzen. Sie verändern sich zwar in Wasser und eignen sich daher nicht für Wasserfarben, sind aber um so geeigneter für Oelfarben, weil sie von ätherischen und fetten Oelen nicht angegriffen werden. Dabei haben sie eine grosse Deckkraft und kommen nicht theuer zu stehen.

Anwendung. Der Farbstoff färbt[1]) Seide und Wolle direkt rosa mit einem Stich ins Gelbliche und zwar in der Kälte lebhafter als aus kochendem Bade. Die dem Eosin ganz eigenthümlichen gelben Reflexe zeigen sich nur auf Seide und bei hellen Tönen. Die Färbekraft ist nur $^1/_{10}$ von der der Anilinfarben. Man färbt Seide im gebrochenen Seifenbade und avivirt mit Essigsäure. Zum Färben von Wolle wird dem Bade Alaun zugesetzt. Schwieriger ist es, Baumwolle mit Eosin zu färben, da der Farbstoff zu den gewöhnlichen Beizen, Alaun, Eisen, Tannin, Caseïn, Zinnchlorid, keine Verwandtschaft hat. Gewöhnlich wird bei Baumwolle der Eosinbleilack auf der Faser selbst hervorgerufen.

Im Folgenden sind einige Vorschriften zum Färben der genannten Fasern gegeben.

Um den Farbstoff aufzulösen, wendet man gewöhnlich das 100fache Gewicht kochenden Wassers an.

1. Färben von Seide.

a) Man färbt lauwarm (ca. 30° C.) mit etwas Weinsteinsäure oder Essigsäure, spült gut und schönt mit Essigsäure.

b[2]) Auf 5 kg Seide werden angewendet:

50 Liter Wasser,
10 „ Bastseifenlösung,
150 ccm Essigsäure von 6° B.,
75 g Farbstoff, gelöst in
5 Liter warmem Wasser und filtrirt.

Man geht bei 35° C. ein und erwärmt bis 90° C., dann wird gespült, durch eine Lösung von 25 g Weinsteinsäure in 50 Liter Wasser gezogen, abgewunden und getrocknet.

2. Färben von Wolle.

Wolle kann mit Eosin und dessen Derivaten oder analogen Phtaleïnfarbstoffen einfach durch Zusatz von Essigsäure zu dem Färbebad gefärbt werden. Besser ist es jedoch die Wolle vorher mit Alaun anzusieden.

---

[1]) Wagner's Jahresb. f. 1875, 982. — [2]) Beispiele zu den Gebrauchs-Anweisungen der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

a) Man wendet[1]) z. B. auf 5 Kilo Wolle an:

50 Liter Wasser,
200 ccm Essigsäure von 6° B. und
100 g Farbstoff, gelöst in
10 Liter heissem Wasser.

Man geht bei 35° C. ein und erwärmt bis zum Kochen.

b) Auf 5 kg Wolle werden verwendet:

50 Liter Wasser,
50 g Weinstein,
25 „ Alaun,
25 ccm Essigsäure von 7° B.,
100 g Farbstoff, gelöst in
10 Liter heissem Wasser.

Man geht bei 35° C. ein und erwärmt bis zum Kochen.

c) Man[2]) beizt die Wolle in einem 50° warmen Bade mit:

80 g Alaun,
80 „ Essigsäure von 40 Proc. und
50 „ Weinstein.

Man erwärmt langsam zum Kochen, indem man die Wolle gut durchhaspelt und lässt während 10 Minuten kochen; dann kühlt man das Bad auf 80° mit kaltem Wasser, giebt die nöthige Menge Farbstoff in zwei bis drei Malen zu, erwärmt zum Kochen und lässt einige Minuten kochen.

Wird das Bad mit Essigsäure oder Schwefelsäure statt mit Alaun angesäuert, so werden nach Hummel-Knecht[3]) die erzeugten Nüancen zwar nicht so lebhaft, aber die Wolle fühlt sich weniger rauh an.

3. Färben von Baumwolle.

a) Helle Nüancen kann man kalt oder bei circa 35 bis 40° C. in einem Bade von Kochsalzlösung von 5° B. färben, welchem die nöthige Quantität Farbstofflösung nach und nach zugesetzt wird.

Man wendet z. B. auf 5 kg Baumwolle an:

50 Liter Kochsalzlösung von 4 bis 5° B. und
150 bis 200 g Farbstoff, gelöst in
10 Liter Wasser.

Man zieht 1 Stunde bei 40° C. um, windet ab und trocknet.

---

[1]) Beispiele zu den Gebrauchs-Anweisungen der Badischen Anilin- und Sodafabrik. — [2]) Färbeverfahren für Anilin- und Resorcin-Farben von P. Monnet u. Co. — [3]) Die Färberei und Bleicherei der Gespinnstfasern S. 283.

b) Die Baumwolle wird kochend heiss auf ein starkes Seifenbad gestellt und darin erkalten gelassen, abgerungen und getrocknet. Man bringt sodann die trockne Baumwolle in ein Bad, welches 30 Proc. des Gewichtes der Baumwolle salpetersaures Blei enthält, lässt 2 Stunden darin, ringt ab und färbt lauwarm in starkem Färbebade aus.

c) P. Monnet u. Co.[1]) in La Plaine bei Genf empfehlen folgendes Verfahren, Eosin (und andere Resorcinfarbstoffe) auf Baumwolle zu fixiren: Die gereinigte Baumwolle wird 10 bis 12 Stunden in einem lauwarmen, abgesetzten Bade von 250 g Alaun und 50 g krystallisirter Soda in 1 Liter Wasser gebeizt, hierauf passirt sie reines Wasser, um dann in ein Bad, welches 200 bis 300 g Türkischrothöl in 10 Liter Wasser enthält, gebracht zu werden. Nach einer Stunde wird sie herausgenommen, ausgepresst und dann getrocknet. Die so behandelte Baumwolle wird hierauf in einem Bade ausgefärbt, das ausser der nöthigen Menge Farbstoff 200 ccm einer essigsauren Thonerdelösung von 5° B. enthält. Nölting bemerkt dazu, dass sich nicht jedes Türkischrothöl gleich gut eignet; die so gefärbte Baumwolle färbe sehr wenig ab, während die Beizung mit Bleilösung zwar ein sehr schönes, aber sehr stark abfärbendes Kirschroth liefere. In gleicher Weise geschieht das Färben mit Erythrosin- und Eosinscharlach.

Das Eosin eignet sich ferner zur Darstellung einer rothen Dinte, zu welchem Zweck man 150 g in 1 Liter Wasser löst und etwas Senegalgummi hinzufügt. Diese Dinte ist schöner als die mit Karmin bereitete.

Ueber die Anwendung des Eosins für Lackfarben vergl. S. 22.

Eosin und Methyleosin werden nach Wagner durch Kollodium sofort entfärbt, während die Anilinfarben, Magdalaroth oder Alizarin, das Kollodium dauernd roth färben.

Der Farbstoffgehalt des Eosins wird durch Probefärben ermittelt. Von der Faser wird der Farbstoff durch Wasser abgezogen; die wässerige Lösung fluorescirt; die Fluorescenz verschwindet nicht durch Zusatz von Alkalien, wohl aber durch Salzsäure.

Aether des Eosins.

Von den Aethern des Eosins sind zwei isomere saure Aethyläther, ein rother und ein farbloser, dargestellt, ferner ein rother saurer Methyläther und der neutrale Diäthyläther. Hiervon entstehen

---

[1]) Zeitschr. chem. Grossgew. 3, 657.

die beiden rothen sauren Aether bei der Einwirkung von Bromäthyl, resp. Brommethyl, oder Aethylalkohol, resp. Methylalkohol und Schwefelsäure oder auch von äthylschwefelsaurem (methylschwefelsaurem) Kali auf Eosin. Der saure farblose und der neutrale Tetrabromfluoresceïnäthyläther werden gleichzeitig erhalten, wenn man Bromäthyl oder Jodäthyl auf Eosinsilber einwirken lässt. Beide Verbindungen lassen sich durch Alkohol trennen, in welchem der saure Aether leichter löslich ist.

Die Salze der beiden rothen sauren Aether: $C_{20}H_7Br_4O_5.CH_3$, und $C_{20}H_7Br_4O_5.C_2H_5$ kommen als spirituslösliches oder alkoholisches Eosin, Primerose à l'alcool, Rose JB à l'alcool etc. in den Handel und liefern schönere, vollere und glänzendere Nüancen als das Eosin. Sie sind solider als die wasserlöslichen Eosine. Das Methylderivat ist gelblicher als das Aethylderivat.

Erythrin: $C_{21}H_9Br_4O_5K = C\begin{cases} C_6HBr_2{-}OCH_3 \\ \quad\rangle O \\ C_6HBr_2{-}OK \\ C_6H_4CO{-}O \end{cases}$.

Der auch unter den Bezeichnungen spritlösliches Eosin [B], Primerose à l'alcool [DH], Methyleosin [Mo], [Bi] in den Handel kommende Farbstoff ist das Kalisalz des Tetrabromfluoresceïnmethyläthers. Er wurde 1874 zuerst von H. Caro durch Methylirung von Eosin [1]) dargestellt.

Der Farbstoff bildet ein grünglänzendes Pulver oder Blättchen, welche wenig in Wasser, leichter in Alkohol mit rother Farbe löslich sind. Die alkoholische Lösung fluorescirt bräunlichgelb. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung scheidet sich ein braungelber Niederschlag ab. Natronlauge färbt die wässerige Lösung dunkler. In koncentrirter Schwefelsäure löst das Erythrin sich mit gelber Farbe; beim Erwärmen dieser Lösung entweicht Brom. Auf Zusatz von Wasser zu der Lösung in Schwefelsäure fällt ein braungelber Niederschlag aus. Der Farbstoff färbt Seide bläulichroth mit ziegelrother Fluorescenz.

Primerose: $C_{20}H_{11}Br_4O_5K = C\begin{cases} C_6HBr_2{-}OC_2H_5 \\ \quad\rangle O \\ C_6HBr_2{-}OK \\ C_6H_4{-}CO{-}O \end{cases}$.

Dieser Farbstoff, welcher das Kalisalz des Tetrabromfluoresceïnäthyläthers ist, kommt auch unter den Bezeichnungen Primerose à

[1]) Ad. Baeyer, Ann. (1876) 183, 53.

l'alcool Spriteosin, Aethyleosin, Eosin S [B], Eosin BB [Bi], Eosin à l'alcool, Rose JB à l'alcool [Bi] in den Handel. Er entsteht bei der Einwirkung von Bromäthyl auf Tetrabromfluoresceïn in alkoholischer Lösung oder besser bei etwa fünfstündigem Erhitzen von Eosin, Alkohol und äthylschwefelsaurem Kali auf 140 bis 150°. Wird der Röhreninhalt durch Waschen mit Wasser von der unveränderten Substanz befreit, so bleibt das gebildete Erythrinkalium in Krystallen zurück, aus denen durch Lösen in 50procentigem Alkohol und Versetzen mit Essigsäure der Aether als rothgelber, amorpher Niederschlag erhalten werden kann.

Darstellung. 5 kg Tetrabromfluoresceïn, 10 Liter Alkohol und 9 kg 66grädiger Schwefelsäure werden auf dem Wasserbade vier Stunden lang gekocht und dann in kaltes Wasser gegossen, filtrirt und der Rückstand durch Kochen mit Kalikarbonat in das Kaliumsalz übergeführt. Der Rückstand ist die Kaliumverbindung des Aethyl- resp. Methyltetrabromfluoresceïns und löst sich leicht in gleichen Theilen Wasser und Alkohol.

Das Handelsprodukt bildet ein braunes, mit grünen Kryställchen vermischtes Pulver. Der reine Farbstoff (Erythrinkalium, $C_{20}H_6Br_4O_3.OK.OC_2H_5 + H_2O$) ist schwer in Wasser und absolutem Alkohol, leicht in heissem (50procentigem) mit gelbgrüner Fluorescenz löslich und krystallisirt in schönen Rhomboëdern von stark grünem Metallglanz. Wolle und Seide werden von ihm rosa mit einem Stich ins Violette gefärbt. Erythrinsilber bildet einen krystallinischen Niederschlag von grünem Metallglanz; im durchfallenden Lichte besitzt es eine blaue Färbung. Erythrinblei ist ein im auffallenden Lichte rother, im durchgehenden violetter Niederschlag. Der Farbstoff wird von der Faser durch Wasser nicht, wohl aber durch Alkohol abgezogen (stark fluorescirende, rosafarbige Flüssigkeit). Salzsäure, oder eine Mischung aus Zinnchlorür, Salzsäure und Wasser machen die Faser hellbräunlichgelb.

Das Erythrin ist leicht in Chloroform und heissem Eisessig, schwieriger in Alkohol löslich und krystallisirt in rothen, warzigen Krystallen. Beim Erhitzen mit koncentrirter Schwefelsäure auf 150° wird es glatt in Tetrabromfluoresceïn verwandelt.

die beiden rothen sauren Aether bei der Einwirkung von Bromäthyl, resp. Brommethyl, oder Aethylalkohol, resp. Methylalkohol und Schwefelsäure oder auch von äthylschwefelsaurem (methylschwefelsaurem) Kali auf Eosin. Der saure farblose und der neutrale Tetrabromfluoresceïnäthyläther werden gleichzeitig erhalten, wenn man Bromäthyl oder Jodäthyl auf Eosinsilber einwirken lässt. Beide Verbindungen lassen sich durch Alkohol trennen, in welchem der saure Aether leichter löslich ist.

Die Salze der beiden rothen sauren Aether: $C_{20}H_7Br_4O_5.CH_3$, und $C_{20}H_7Br_4O_5.C_2H_5$ kommen als spirituslösliches oder alkoholisches Eosin, Primerose à l'alcool, Rose JB à l'alcool etc. in den Handel und liefern schönere, vollere und glänzendere Nüancen als das Eosin. Sie sind solider als die wasserlöslichen Eosine. Das Methylderivat ist gelblicher als das Aethylderivat.

Erythrin: $C_{21}H_9Br_4O_5K = C\left\{\begin{array}{l} C_6HBr_2-OCH_3 \\ \quad >O \\ C_6HBr_2-OK \\ C_6H_4CO-O \end{array}\right.$.

Der auch unter den Bezeichnungen spritlösliches Eosin [B], Primerose à l'alcool [DH], Methyleosin [Mo], [Bi] in den Handel kommende Farbstoff ist das Kalisalz des Tetrabromfluoresceïnmethyläthers. Er wurde 1874 zuerst von H. Caro durch Methylirung von Eosin [1]) dargestellt.

Der Farbstoff bildet ein grünglänzendes Pulver oder Blättchen, welche wenig in Wasser, leichter in Alkohol mit rother Farbe löslich sind. Die alkoholische Lösung fluorescirt bräunlichgelb. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung scheidet sich ein braungelber Niederschlag ab. Natronlauge färbt die wässerige Lösung dunkler. In koncentrirter Schwefelsäure löst das Erythrin sich mit gelber Farbe; beim Erwärmen dieser Lösung entweicht Brom. Auf Zusatz von Wasser zu der Lösung in Schwefelsäure fällt ein braungelber Niederschlag aus. Der Farbstoff färbt Seide bläulichroth mit ziegelrother Fluorescenz.

Primerose: $C_{20}H_{11}Br_4O_5K = C\left\{\begin{array}{l} C_6HBr_2-OC_2H_5 \\ \quad >O \\ C_6HBr_2-OK \\ C_6H_4-CO-O \end{array}\right.$.

Dieser Farbstoff, welcher das Kalisalz des Tetrabromfluoresceïnäthyläthers ist, kommt auch unter den Bezeichnungen Primerose à

[1]) Ad. Baeyer, Ann. (1876) 183, 53.

l'alcool Spriteosin, Aethyleosin, Eosin S [B], Eosin BB [Bi], Eosin à l'alcool, Rose JB à l'alcool [Bi] in den Handel. Er entsteht bei der Einwirkung von Bromäthyl auf Tetrabromfluoresceïn in alkoholischer Lösung oder besser bei etwa fünfstündigem Erhitzen von Eosin, Alkohol und äthylschwefelsaurem Kali auf 140 bis 150°. Wird der Röhreninhalt durch Waschen mit Wasser von der unveränderten Substanz befreit, so bleibt das gebildete Erythrinkalium in Krystallen zurück, aus denen durch Lösen in 50procentigem Alkohol und Versetzen mit Essigsäure der Aether als rothgelber, amorpher Niederschlag erhalten werden kann.

Darstellung. 5 kg Tetrabromfluoresceïn, 10 Liter Alkohol und 9 kg 66grädiger Schwefelsäure werden auf dem Wasserbade vier Stunden lang gekocht und dann in kaltes Wasser gegossen, filtrirt und der Rückstand durch Kochen mit Kalikarbonat in das Kaliumsalz übergeführt. Der Rückstand ist die Kaliumverbindung des Aethyl- resp. Methyltetrabromfluoresceïns und löst sich leicht in gleichen Theilen Wasser und Alkohol.

Das Handelsprodukt bildet ein braunes, mit grünen Kryställchen vermischtes Pulver. Der reine Farbstoff (Erythrinkalium, $C_{20}H_6Br_4O_3.OK.OC_2H_5 + H_2O$) ist schwer in Wasser und absolutem Alkohol, leicht in heissem (50procentigem) mit gelbgrüner Fluorescenz löslich und krystallisirt in schönen Rhomboëdern von stark grünem Metallglanz. Wolle und Seide werden von ihm rosa mit einem Stich ins Violette gefärbt. Erythrinsilber bildet einen krystallinischen Niederschlag von grünem Metallglanz; im durchfallenden Lichte besitzt es eine blaue Färbung. Erythrinblei ist ein im auffallenden Lichte rother, im durchgehenden violetter Niederschlag. Der Farbstoff wird von der Faser durch Wasser nicht, wohl aber durch Alkohol abgezogen (stark fluorescirende, rosafarbige Flüssigkeit). Salzsäure, oder eine Mischung aus Zinnchlorür, Salzsäure und Wasser machen die Faser hellbräunlichgelb.

Das Erythrin ist leicht in Chloroform und heissem Eisessig, schwieriger in Alkohol löslich und krystallisirt in rothen, warzigen Krystallen. Beim Erhitzen mit koncentrirter Schwefelsäure auf 150° wird es glatt in Tetrabromfluoresceïn verwandelt.

Jodsubstitutionsprodukte des Fluoresceïns.

Erythrosin G [B]: $C_{20}H_8O_5J_2K_2 = C\left\{\begin{array}{l} C_6H_2J{-}OK \\ \quad >O \\ C_6H_2J{-}OK \\ C_6H_4{-}CO{-}O \end{array}\right.$.

Unter dieser Marke und unter den Bezeichnungen Dianthine G, Pyrosin J [Mo], Jodeosin G, Jaune d'orient kommen Alkalisalze des Dijodfluoresceïns in den Handel. Dieser 1875 von Nölting entdeckte Farbstoff entsteht durch Jodiren von Fluoresceïn in wässeriger oder alkoholischer Lösung.

Der Farbstoff bildet ein braunes, in Wasser mit kirschrother Farbe lösliches Pulver. Die Lösung zeigt keine Fluorescenz. Auf Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung entsteht ein braungelber Niederschlag. Natronlauge ruft in der wässerigen Lösung keine Veränderung hervor. In koncentrirter Schwefelsäure löst der Farbstoff sich mit braungelber Farbe; beim Erwärmen dieser Lösung entweicht Jod. Wolle wird durch den Farbstoff bläulichroth gefärbt.

Erythrosin [M], [C]: $C_{20}H_6O_5J_4Na_2 = C\left\{\begin{array}{l} C_6HJ_2{-}ONa \\ \quad >O \\ C_6HJ_2{-}ONa \\ C_6H_4{-}CO{-}O \end{array}\right.$.

Der Farbstoff, welcher aus den Alkalisalzen des Tetrajodfluoresceïns besteht, kommt auch unter den Bezeichnungen Erythrosin B [A], Pyrosin B [Mo], Jodeosin B, Rose B à l'eau [Bi], Primerose soluble [DH], Eosine bleuâtre [Geigy], Dianthine B, Eosin J [B] in den Handel.

Darstellung. Fluoresceïn wird in verdünnter Natronlauge gelöst, mit einer Lösung der berechneten Menge Jod in Natronlauge versetzt und dann angesäuert. Das Tetrajodfluoresceïnnatrium scheidet sich ab, wird abfiltrirt, mit verdünnter Natronlauge aufgelöst und die Lösung zur Trockne verdampft.

Der Farbstoff bildet ein gelbbraunes Pulver, welches in Wasser leicht mit rother Farbe löslich ist. Diese Lösung fluorescirt nicht. Mit Alkohol entsteht eine fluorescirende Lösung; Salzsäure erzeugt einen orangerothen, Zinnchlorür einen rothen Niederschlag. Chlorkalk entfärbt beim Erwärmen. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure sublimirt Jod.

Die Werthbestimmung geschieht durch Probefärben. Von der Faser wird der Farbstoff durch Wasser mit Rosafarbe abgezogen; der wässerige Auszug wird durch Säuren entfärbt. Natronlauge und Alkohol ziehen mit Rosafarbe ab. Der alkoholische Auszug fluorescirt schwach. Salzsäure macht die gefärbte Faser gelblich und entfärbt nach und nach beinahe vollständig.

Nitrosubstitutionsprodukte des Fluoresceïns[1]).

Lässt man rauchende Salpetersäure auf eine Lösung von Fluoresceïn in Schwefelsäure bei 0° einwirken, so entsteht wesentlich *Dinitrofluoresceïn*. Mit heisser rauchender Salpetersäure geht Fluoresceïn in *Tetranitrofluoresceïn* über, das am besten durch Krystallisiren aus Eisessig gereinigt wird. Es färbt Wolle echt rothgelb. Brom führt sowohl das Di- als auch das Tetranitroderivat in Dibromdinitrofluoresceïn über, welches gelbe glänzende Nadeln bildet.

Nitrosulfonsäure (Bleikammerkrystalle) verwandeln das Fluoresceïn in einer Lösung von Schwefelsäure, nach Girard und Pabst[2]), in *Nitrosofluoresceïn*, welches Chlor- und Bromderivate von der Färbekraft des Eosins liefert.

Bromnitrofluoresceïne[3]).

Bei der Einwirkung von Salpetersäure, Salpeter und Schwefelsäure auf Bromfluoresceïne oder von Brom auf Nitrofluoresceïne entstehen Bromnitrofluoresceïne, deren Alkalisalze unter verschiedenen Namen, theils allein, theils mit anderen, namentlich gelben Farbstoffen gemengt, in den Handel kommen. Sie zeichnen sich meistens durch eine bläuliche, kochenilleähnliche Nüance aus und übertreffen das Eosin an Licht- und Walkechtheit. Die Bromnitrofluoresceïne wurden von der Badischen Anilin- und Sodafabrik als *Eosin B N* in die Färberei eingeführt.

Eosin BN [B]: $$C_{20}H_6N_2O_9Br_2K_2 = C\begin{cases} C_6HBr(NO_2)-OK \\ \quad >O \\ C_6HBr(NO_2)-OK \\ C_6H_4-CO-O \end{cases}.$$

Unter dieser Marke und unter den Bezeichnungen Methyleosin [A], Safrosin [Bi], Eosin BW, Ecarlate J, JJ, V [Mo], Eosin-

1) A. Baeyer, Ann. (1876) 183, 29, 61. — 2) Bull. soc. chim. (1878) 30, 532; Ind. (1879) 2, 49. — 3) Zeitschr. chem Grossgew. 2, 269, 457.

scharlach B [C] kommen die Alkalisalze des Dibromdinitrofluoresceïns in den Handel. Der Farbstoff wird nach H. Caro (1875) entweder durch Nitriren von Dibromfluoresceïn in wässeriger oder nach Ad. Baeyer (1876) durch Bromiren von Dinitrofluoresceïn in alkoholischer Lösung erhalten. Man kann ihn auch aus Eosin durch Nitriren darstellen.

Darstellung[1]. a) *Nitrirung in wässeriger Lösung.* 10 kg Fluoresceïn werden in 200 Liter Wasser und 13 kg Natronlauge von 36° B. im Doppelkessel gelöst. Andererseits löst man 12 kg Brom in 20 kg Natronlauge von 36° B. und 50 kg Wasser und kocht diese Lösung bis zur Zersetzung des unterbromigsauren Natrons. Nach dem Erkalten werden beide Lösungen gemischt und sodann mit 60 kg Schwefelsäure von 40° B. versetzt, wobei sich das gebromte Fluoresceïn abscheidet. Zu demselben lässt man 30 kg Salpetersäure von 40° B. unter Abkühlung einlaufen und erhitzt dann unter zeitweiligem Umrühren fünf bis sechs Stunden zum Kochen, wobei das rothgelbe Eosin in das fleischfarbene Nitrobromfluoresceïn übergeht. Letzteres wird gewaschen, filtrirt und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 19,5 kg.

b) *Nitrirung von Tetrabromfluoresceïn.* Nach Bindschedler und Busch verfährt man in folgender Weise: Man fügt zu 9 kg Tetrabromfluoresceïn, gelöst in verdünntem Natronhydrat, 8 kg Natriumnitrat, kocht und versetzt mit 15 kg 66grädiger Schwefelsäure. Der entstehende Niederschlag färbt sich allmählich und bildet Flocken, die schliesslich die Farbe des Schwefelmangans haben. Nach dem Filtriren und Auswaschen wird der Rückstand in wenig Natronhydrat gelöst und eingedampft. Man erhält das Produkt leicht in kleinen Nadeln vom Aussehen des Fuchsins, wenn man die kochende, gesättigte alkoholische Lösung desselben langsam erkalten lässt.

c) *Bromirung von Dinitrofluoresceïn in alkoholischer Lösung.* 7 kg feines Fluoresceïn werden in 60 kg Alkohol von 96° unter Umrühren eingetragen und darauf zuerst mit 7 kg Salpetersäure von 40° B., dann mit 7,25 kg Brom versetzt, wobei sich das in Alkohol schwer lösliche Dibromdinitrofluoresceïn abscheidet. Nach circa zwölfstündigem Stehen wird die obenstehende schwarze Brühe abgezogen, der Rückstand mit 30 kg Alkohol gewaschen, dann mit Wasser ausgekocht, filtrirt und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 12,6 kg.

Der Farbstoff ist ein braunes, krystallinisches, in Wasser leicht mit gelbrother Farbe lösliches Pulver. Die wässerige Lösung zeigt schwachgrüne Fluorescenz. Salzsäure scheidet aus der wässerigen Lösung des Farbstoffs gelbgrüne Flocken ab; auf Zusatz von Natronlauge tritt keine Veränderung ein. In koncentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit gelbbrauner Farbe; beim Erwärmen entweicht Brom.

Eosin BN wird auch vielfach zu Mischungen verwendet.

Lutécienne (Poirrier) ist wesentlich ein Gemenge von Dibromdinitrofluoresceïn mit Dinitrofluoresceïn und Tetranitrofluoresceïn oder

[1] Vergl. besonders O. Mühlhaeuser, Dingl. (1887) 263, 49 ff.

Poirrier's Orange 2. *Nopalin*, *Scharlach* (Kalle), *Kaiserroth* enthalten Dinitronaphtol, *Coccin* Aurantia neben Bromnitrofluoresceïn.

Derivate des Dichlorfluoresceïns aus Dichlorphtalsäure.

Phloxin P [B]: $C_{20}H_4Cl_2Br_4O_5K_2 = C\left\{\begin{array}{l} C_6HBr_2-OK \\ \quad\quad > O \\ C_6HBr_2OK \\ C_6H_2Cl_2-CO-O \end{array}\right.$.

Der auch als Phloxin bezeichnete Farbstoff besteht aus den Alkalisalzen des Tetrabromdichlorfluoresceïns. Er wurde 1875 von E. Nölting durch Einwirkung von Brom auf Dichlorfluoresceïn (aus Dichlorphtalsäure) zuerst dargestellt. J. Castelhaz liess sich das Verfahren patentiren.

Der Farbstoff bildet ein braungelbes, in Wasser mit kirschrother Farbe lösliches Pulver. Die Lösung fluorescirt grünlichgelb. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung entsteht ein braungelber Niederschlag. Natronlauge färbt die wässerige Lösung mehr blauroth. In koncentrirter Schwefelsäure ist der Farbstoff mit braungelber Farbe löslich; auf Zusatz von Wasser fällt ein schwach bräunlicher Niederschlag aus.

Wolle wird bläulichroth gefärbt ohne Fluorescenz.

Cyanosin: $C_{21}H_7Cl_2Br_4O_5K = C\left\{\begin{array}{l} C_6HBr_2-OCH_3 \\ \quad\quad > O \\ C_6HBr_2-OK \\ C_6H_2Cl_2-CO-O \end{array}\right.$,

entsteht nach E. Nölting (1876) durch Methylirung des Phloxins und bildet ein braunrothes, in kaltem Wasser unlösliches, in kochendem Wasser wenig lösliches Pulver. Von Alkohol wird es mit bläulichrother Farbe gelöst; die Lösung zeigt rothgelbe Fluorescenz, welche auf Zusatz von Salzsäure verschwindet. Natronlauge bewirkt in der alkoholischen Lösung keine Veränderung. In koncentrirter Schwefelsäure ist der Farbstoff mit gelber Farbe löslich; beim Erwärmen dieser Lösung entweicht Brom.

Rose bengale [B]: $C_{20}H_4Cl_2J_4O_5K_2 = C\begin{cases} C_6HJ_2-OK \\ \quad \rangle O \\ C_6HJ_2-OK \\ C_6H_2Cl_2-CO-O \end{cases}$.

Der auch Rose bengale N [C] genannte Farbstoff bildet das Kalisalz des Tetrajoddichlorfluoresceïns. Er wurde 1875 von E. Nölting durch Jodiren von Dichlorfluoresceïn dargestellt. Der Farbstoff bildet ein braunes, in Wasser leicht mit kirschrother Farbe lösliches Pulver. In dieser keine Fluorescenz zeigenden Lösung fällt Salzsäure einen braunrothen Niederschlag. Auf Zusatz von Natronlauge tritt keine Veränderung ein. In koncentrirter Schwefelsäure löst der Farbstoff sich mit braungelber Farbe; beim Erwärmen dieser Lösung entweicht Jod. Wolle wird durch Rose bengale bläulichroth ohne Fluorescenz gefärbt.

Derivate des Tetrachlorfluoresceïns aus Tetrachlorphtalsäure.

Erythrosin B [Bi]: $C_{20}H_2Cl_4Br_4O_5Na_2 = C\begin{cases} C_6HBr_2-ONa \\ \quad \rangle O \\ C_6HBr_2-ONa \\ C_6Cl_4-CO-O \end{cases}$.

Dieser Farbstoff, welcher aus dem Natronsalz des Tetrabromtetrachlorfluoresceïns besteht, kommt auch unter den Bezeichnungen Phloxin [M], Phloxine TA [Mo] in den Handel.

Der im Jahre 1882 von R. Gnehm entdeckte Farbstoff bildet ein ziegelrothes, in Wasser leicht mit blaurother Farbe lösliches Pulver. Die wässerige Lösung zeigt schwach dunkelgrüne Fluorescenz. In Alkohol ist der Farbstoff mit blaurother Farbe löslich; diese Lösung besitzt ziegelrothe Fluorescenz. Salzsäure scheidet aus der wässerigen Lösung unter Entfärbung der letzteren röthliche Flocken ab. Natronlauge bewirkt in der wässerigen Lösung keine Veränderung. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelber Farbe; beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser scheiden sich gelbrothe Flocken ab.

Cyanosin B [Bi]: $C_{22}H_7Cl_4Br_4O_5Na = C\begin{cases} C_6HBr_2-OC_2H_5 \\ \quad \rangle O \\ C_6HBr_2-ONa \\ C_6Cl_4-CO-O \end{cases}$,

ist das Natronsalz des Tetrabromtetrachlorfluoresceïnäthyläthers und wurde 1882 von R. Gnehm durch Aethylirung des Erythrosin B

dargestellt. Der als rothes Pulver in den Handel kommende Farbstoff ist in Wasser schwer mit rother Farbe und gelber Fluorescenz löslich. Auf Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung scheidet sich ein braunrother flockiger Niederschlag ab, auf Zusatz von Natronlauge färbt die wässerige Lösung sich etwas dunkler. In koncentrirter Schwefelsäure löst der Farbstoff sich mit gelbbrauner Farbe; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein braunrother, flockiger Niederschlag ab. Der Farbstoff färbt Wolle bläulichroth.

$$\textbf{Rose bengale B [Bi]: } C_{20}H_2Cl_4J_4O_5K_2 = C\begin{cases} C_6HJ_2-OK \\ \quad\rangle O \\ C_6HJ_2-OK \\ C_6Cl_4-CO-O \end{cases},$$

ist das Kalisalz des Tetrajodtetrachlorfluoresceïns. Der 1882 von R. Gnehm erhaltene Farbstoff bildet ein braunrothes, in Wasser mit bläulichrother Farbe lösliches Pulver. Aus der keine Fluorescenz zeigenden wässerigen Lösung scheidet Salzsäure fleischrothe Flocken ab; Natronlauge bewirkt keine Veränderung. In koncentrirter Schwefelsäure ist der Farbstoff mit brauner Farbe löslich; beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich fleischrothe Flocken ab.

Der Farbstoff färbt Wolle bläulichroth.

Homofluoresceïn: $C_{23}H_{18}O_5$,

nennt H. Schwarz[1]) einen Farbstoff, welcher bei der Einwirkung von Chloroform auf eine alkalische Lösung von Orcin entsteht, und welcher mit den Phtaleïnen im Zusammenhange stehen soll.

Darstellung. 10 g Orcin werden in einem Kolben, der mit Rückflusskühler versehen ist, in 20 ccm gesättigter Kochsalzlösung aufgelöst, mit 80 ccm einer zehnprocentigen Aetznatronlösung und 6 bis 8 ccm Chloroform versetzt und, während ein Wasserstoffstrom hindurch geht, auf dem Wasserbade mit kleiner Flamme zum gelinden Sieden erwärmt. Die Flüssigkeit färbt sich rasch kirschroth und beginnt sich nach 10 bis 15 Stunden durch die Bildung feiner, rother Nadeln zu verdicken. Wenn dieser Absatz nicht mehr zunimmt, unterbricht man die weitere Wärmezufuhr, lässt rasch erkalten und filtrirt mit Hülfe einer Saugpumpe ab. Durch Abwaschen des Rückstandes auf dem Filter, zuerst mit einer koncentrirten Kochsalzlösung, dann mit wenig kaltem Wasser, erhält man den Körper rein. Durch Kochen des Filtrats mit neuen Mengen Natronlauge und Chloroform lässt sich noch eine zweite und dritte Krystallisation gewinnen. Das so erhaltene, unten beschriebene Natriumsalz des Homofluoresceïns wird durch Säuren in Homofluoresceïn übergeführt. Hierzu eignet sich am besten Essigsäure. Man löst das Salz (1 Thl.) in möglichst wenig heissem Wasser auf, setzt heissen Eis-

---

1) Ber. (1880) 13, 543.

Autoklaven während 3 bis 4 Stunden auf circa 150° C. erhitzt. Aus dem Reaktionsprodukt destillirt man dann die flüchtigen Bestandtheile ab, setzt die Farbbase durch Kalilauge in Freiheit, extrahirt mit Benzol und scheidet aus den Benzolextrakten den alkylirten Farbstoff durch Zusatz von verdünnter Salzsäure in Form seines Chlorhydrates ab.

Je nach der Dauer der Einwirkung und der Menge des angewandten Alkylhalogens erhält man auf diesem Wege mehr oder minder vollständig alkylirte Rhodamine von entsprechend gelblicherem oder bläulicherem Farbenton.

Zur Darstellung einheitlicher Produkte geht man indessen vortheilhafter von den entsprechend alkylirten Meta-amidophenol-Derivaten aus, und kondensirt diese, im Zustande möglichster Reinheit, direkt mit Phtalsäureanhydrid. Aus Dimethyl- bezw. Diäthylmeta-amidophenol lassen sich z. B. die Tetramethyl- und Tetraäthyl-Rhodamine nach dieser Methode mit Leichtigkeit rein erhalten.

Die genannten Dialkylderivate des Metaamidophenols sind bisher unbekannt. Zu ihrer Darstellung kann man sich der bekannten Metaamido-Verbindungen des Dimethyl- und Diäthylanilins bedienen, indem man diese von Groll (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1886, S. 200) beschriebenen Körper in verdünnter schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit diazotirt und die so erhaltene Lösung der Diazoverbindung bis zum Aufhören der Stickgasentwickelung auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird mit Sodalösung übersättigt, und der Phenolkörper mit Aether oder Benzol extrahirt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels, Destillation des Rückstandes im Vakuum oder im Kohlensäurestrom und Krystallisation aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn erhält man das Dimethyl-meta-amidophenol in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkte 86° C.

Diäthyl-meta-amidophenol krystallisirt in farblosen harten Krystallen vom Schmelzpunkt 74° C.

Diese Dialkylderivate des Meta-amidophenols lassen sich ebenfalls durch direkte Behandlung des Meta-amidophenols mit den betreffenden Alkylhalogenen, oder einfacher durch Erhitzen des Metaamidophenol-Chlorhydrates mit Methyl- bezw. Aethylalkohol darstellen.

Zur Darstellung des Dimethyl-meta-amidophenols verfährt man z. B. zweckmässig folgendermaassen:

Eine Mischung von 1 kg krystallisirtem salzsaurem Meta-amidophenol mit 3 kg Methylalkohol wird im Autoklaven während 8 Stunden auf ungefähr 170° C. erhitzt. Nach dem Abdestilliren des unverbrauchten Holzgeistes wird dann der Destillationsrückstand mit überschüssiger Sodalösung digerirt und nach dem Erkalten wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge werden verdampft und das so erhaltene rohe Dimethyl-meta-amidophenol, wie vorstehend angegeben, durch Destillation und Krystallisation vollends gereinigt.

In ähnlicher Weise erhält man das Diäthyl-meta-amidophenol durch Erhitzen des salzsauren Meta-amidophenols mit der dreifachen Gewichtsmenge Aethylalkohol während 10 Stunden auf 170° C.

Zur Entfernung von etwa noch vorhandenem, die Krystallisation verhinderndem Monoäthyl-meta-amidophenol empfiehlt es sich in diesem Falle, das durch Destillation im Vakuum oder im Kohlensäurestrom gereinigte Produkt in verdünnter Essigsäure zu lösen und die Lösung fraktionirt mit Soda zu fällen, bis die sich abscheidenden Oeltropfen beim Abkühlen und Berühren mit einem Krystall des Diäthylmeta-amidophenols krystallinisch erstarren. Man filtrirt dann, fällt die Lösung vollends mit Soda und krystallisirt den

so gereinigten Phenolkörper schliesslich aus einem passenden Lösungsmittel, z. B. aus einer Mischung von Schwefelkohlenstoff und Petroleum.

Aus den in Vorstehendem beschriebenen dialkylirten Meta-amidophenolen lassen sich nun die entsprechenden Rhodamine durch Kondensation mit Phtalsäureanhydrid in folgender Weise darstellen:

a) Darstellung des Tetramethyl-Rhodamins. In einem mit Rührwerk versehenen emaillirten Kessel wird mittelst eines Oelbades eine Mischung von 10 kg Dimethyl-meta-amidophenol mit 12 kg Phtalsäureanhydrid, bei möglichst verhindertem Luftzutritt, während 4 bis 5 Stunden auf 170 bis 175° C. erhitzt. Am Schluss der Operation erstarrt die Schmelze. Das krystallinische, metallisch-grüne Schmelzprodukt löst sich in Alkohol mit reiner karmoisinrother Farbe und besteht hauptsächlich aus dem phtalsauren Salze des Tetramethyl-Rhodamins, welches sich durch Krystallisiren aus Alkohol leicht in reinem und schön krystallisirtem Zustande erhalten lässt.

Wegen der Unlöslichkeit dieses Phtalats in Wasser ist es indessen zweckmässig, den Farbstoff in die verwendbarere Form seines wasserlöslichen Chlorhydrats überzuführen. Zu diesem Zweck wird die fein gepulverte Schmelze mehrere Stunden lang mit verdünntem Ammoniak (10 kg Ammoniak von 18 Proc. NH_3 und 160 Liter Wasser) bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, und dann die so in Freiheit gesetzte Farbbase durch wiederholtes Ausschütteln mit Benzol extrahirt. Die farblosen Benzolauszüge werden darauf so lange mit sehr verdünnter heisser Salzsäure versetzt, bis denselben die Farbbase entzogen ist. Aus den von der Benzolschicht getrennten wässerigen Lösungen scheidet sich dann beim Erkalten das Chlorhydrat des Tetramethyl-Rhodamins in grünen bronceglänzenden Kryställchen ab.

Die Aufarbeitung der Rhodaminschmelze lässt sich in mannigfacher Weise abändern. Statt des Ammoniaks kann man auch andere Alkalien, und statt des Benzols andere Lösungsmittel zur Isolirung der Farbbase anwenden und letztere dann in andere wasserlösliche Salze, z. B. in das Sulfat oder Oxalat, überführen. Man kann ferner das in der Schmelze enthaltene Phtalat durch Digeriren mit heisser concentrirter Sodalösung zerlegen und die rückständige Farbbase ohne Anwendung von Lösungsmitteln durch direkte Behandlung mit den entsprechenden Säuren in ihre wasserlöslichen Salze umwandeln.

Das Tetramethyl-Rhodamin ist durch folgende Eigenschaften charakterisirt:

Das vorerwähnte Chlorhydrat ist leicht löslich in Wasser und Alkohol mit prächtig karmoisinrother Farbe; die verdünnten Lösungen besitzen eine starke orangegelbe Fluorescenz. Auf Zusatz von wenig Salzsäure zu einer nicht zu verdünnten wässerigen Lösung scheidet sich das Chlorhydrat in grün-metallisch glänzenden Krystallflittern ab, die, so lange sie in der Flüssigkeit suspendirt sind, das Licht mit einer charakteristischen violetten oder blauen Farbe durchlassen. Ein grosser Ueberschuss von koncentrirter Salzsäure lässt die Farbe der verdünnten wässerigen Lösung in Scharlachroth oder Orange umschlagen.

Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelber Farbe auf.

Die Farbbase ist nahezu unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und löst sich ziemlich schwer in Aether und Benzol. Die Lösungen in den beiden letztgenannten Lösungsmitteln sind farblos; auf Zusatz einer verdünnten Säure erscheint aber sofort die prächtig karmoisinrothe Färbung des betreffenden Rhodaminsalzes.

Autoklaven während 3 bis 4 Stunden auf circa 150° C. erhitzt. Aus dem Reaktionsprodukt destillirt man dann die flüchtigen Bestandtheile ab, setzt die Farbbase durch Kalilauge in Freiheit, extrahirt mit Benzol und scheidet aus den Benzolextrakten den alkylirten Farbstoff durch Zusatz von verdünnter Salzsäure in Form seines Chlorhydrates ab.

Je nach der Dauer der Einwirkung und der Menge des angewandten Alkylhalogens erhält man auf diesem Wege mehr oder minder vollständig alkylirte Rhodamine von entsprechend gelblicherem oder bläulicherem Farbenton.

Zur Darstellung einheitlicher Produkte geht man indessen vortheilhafter von den entsprechend alkylirten Meta-amidophenol-Derivaten aus, und kondensirt diese, im Zustande möglichster Reinheit, direkt mit Phtalsäureanhydrid. Aus Dimethyl- bezw. Diäthylmeta-amidophenol lassen sich z. B. die Tetramethyl- und Tetraäthyl-Rhodamine nach dieser Methode mit Leichtigkeit rein erhalten.

Die genannten Dialkylderivate des Metaamidophenols sind bisher unbekannt. Zu ihrer Darstellung kann man sich der bekannten Metaamido-Verbindungen des Dimethyl- und Diäthylanilins bedienen, indem man diese von Groll (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1886, S. 200) beschriebenen Körper in verdünnter schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit diazotirt und die so erhaltene Lösung der Diazoverbindung bis zum Aufhören der Stickgasentwickelung auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird mit Sodalösung übersättigt, und der Phenolkörper mit Aether oder Benzol extrahirt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels, Destillation des Rückstandes im Vakuum oder im Kohlensäurestrom und Krystallisation aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn erhält man das Dimethyl-meta-amidophenol in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkte 86° C.

Diäthyl-meta-amidophenol krystallisirt in farblosen harten Krystallen vom Schmelzpunkt 74° C.

Diese Dialkylderivate des Meta-amidophenols lassen sich ebenfalls durch direkte Behandlung des Meta-amidophenols mit den betreffenden Alkylhalogenen, oder einfacher durch Erhitzen des Metaamidophenol-Chlorhydrates mit Methyl- bezw. Aethylalkohol darstellen.

Zur Darstellung des Dimethyl-meta-amidophenols verfährt man z. B. zweckmässig folgendermaassen:

Eine Mischung von 1 kg krystallisirtem salzsaurem Meta-amidophenol mit 3 kg Methylalkohol wird im Autoklaven während 8 Stunden auf ungefähr 170° C. erhitzt. Nach dem Abdestilliren des unverbrauchten Holzgeistes wird dann der Destillationsrückstand mit überschüssiger Sodalösung digerirt und nach dem Erkalten wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge werden verdampft und das so erhaltene rohe Dimethyl-meta-amidophenol, wie vorstehend angegeben, durch Destillation und Krystallisation vollends gereinigt.

In ähnlicher Weise erhält man das Diäthyl-meta-amidophenol durch Erhitzen des salzsauren Meta-amidophenols mit der dreifachen Gewichtsmenge Aethylalkohol während 10 Stunden auf 170° C.

Zur Entfernung von etwa noch vorhandenem, die Krystallisation verhinderndem Monoäthyl-meta-amidophenol empfiehlt es sich in diesem Falle, das durch Destillation im Vakuum oder im Kohlensäurestrom gereinigte Produkt in verdünnter Essigsäure zu lösen und die Lösung fraktionirt mit Soda zu fällen, bis die sich abscheidenden Oeltropfen beim Abkühlen und Berühren mit einem Krystall des Diäthylmeta-amidophenols krystallinisch erstarren. Man filtrirt dann, fällt die Lösung vollends mit Soda und krystallisirt den

so gereinigten Phenolkörper schliesslich aus einem passenden Lösungsmittel, z. B. aus einer Mischung von Schwefelkohlenstoff und Petroleum.

Aus den in Vorstehendem beschriebenen dialkylirten Meta-amidophenolen lassen sich nun die entsprechenden Rhodamine durch Kondensation mit Phtalsäureanhydrid in folgender Weise darstellen:

a) Darstellung des Tetramethyl-Rhodamins. In einem mit Rührwerk versehenen emaillirten Kessel wird mittelst eines Oelbades eine Mischung von 10 kg Dimethyl-meta-amidophenol mit 12 kg Phtalsäureanhydrid, bei möglichst verhindertem Luftzutritt, während 4 bis 5 Stunden auf 170 bis 175° C. erhitzt. Am Schluss der Operation erstarrt die Schmelze. Das krystallinische, metallisch-grüne Schmelzprodukt löst sich in Alkohol mit reiner karmoisinrother Farbe und besteht hauptsächlich aus dem phtalsauren Salze des Tetramethyl-Rhodamins, welches sich durch Krystallisiren aus Alkohol leicht in reinem und schön krystallisirtem Zustande erhalten lässt.

Wegen der Unlöslichkeit dieses Phtalats in Wasser ist es indessen zweckmässig, den Farbstoff in die verwendbarere Form seines wasserlöslichen Chlorhydrats überzuführen. Zu diesem Zweck wird die fein gepulverte Schmelze mehrere Stunden lang mit verdünntem Ammoniak (10 kg Ammoniak von 18 Proc. NH_3 und 160 Liter Wasser) bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, und dann die so in Freiheit gesetzte Farbbase durch wiederholtes Ausschütteln mit Benzol extrahirt. Die farblosen Benzolauszüge werden darauf so lange mit sehr verdünnter heisser Salzsäure versetzt, bis denselben die Farbbase entzogen ist. Aus den von der Benzolschicht getrennten wässerigen Lösungen scheidet sich dann beim Erkalten das Chlorhydrat des Tetramethyl-Rhodamins in grünen bronceglänzenden Kryställchen ab.

Die Aufarbeitung der Rhodaminschmelze lässt sich in mannigfacher Weise abändern. Statt des Ammoniaks kann man auch andere Alkalien, und statt des Benzols andere Lösungsmittel zur Isolirung der Farbbase anwenden und letztere dann in andere wasserlösliche Salze, z. B. in das Sulfat oder Oxalat, überführen. Man kann ferner das in der Schmelze enthaltene Phtalat durch Digeriren mit heisser concentrirter Sodalösung zerlegen und die rückständige Farbbase ohne Anwendung von Lösungsmitteln durch direkte Behandlung mit den entsprechenden Säuren in ihre wasserlöslichen Salze umwandeln.

Das Tetramethyl-Rhodamin ist durch folgende Eigenschaften charakterisirt:

Das vorerwähnte Chlorhydrat ist leicht löslich in Wasser und Alkohol mit prächtig karmoisinrother Farbe; die verdünnten Lösungen besitzen eine starke orangegelbe Fluorescenz. Auf Zusatz von wenig Salzsäure zu einer nicht zu verdünnten wässerigen Lösung scheidet sich das Chlorhydrat in grün-metallisch glänzenden Krystallflittern ab, die, so lange sie in der Flüssigkeit suspendirt sind, das Licht mit einer charakteristischen violetten oder blauen Farbe durchlassen. Ein grosser Ueberschuss von koncentrirter Salzsäure lässt die Farbe der verdünnten wässerigen Lösung in Scharlachroth oder Orange umschlagen.

Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelber Farbe auf.

Die Farbbase ist nahezu unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und löst sich ziemlich schwer in Aether und Benzol. Die Lösungen in den beiden letztgenannten Lösungsmitteln sind farblos; auf Zusatz einer verdünnten Säure erscheint aber sofort die prächtig karmoisinrothe Färbung des betreffenden Rhodaminsalzes.

Autoklaven während 3 bis 4 Stunden auf circa 150° C. erhitzt. Aus dem Reaktionsprodukt destillirt man dann die flüchtigen Bestandtheile ab, setzt die Farbbase durch Kalilauge in Freiheit, extrahirt mit Benzol und scheidet aus den Benzolextrakten den alkylirten Farbstoff durch Zusatz von verdünnter Salzsäure in Form seines Chlorhydrates ab.

Je nach der Dauer der Einwirkung und der Menge des angewandten Alkylhalogens erhält man auf diesem Wege mehr oder minder vollständig alkylirte Rhodamine von entsprechend gelblicherem oder bläulicherem Farbenton.

Zur Darstellung einheitlicher Produkte geht man indessen vortheilhafter von den entsprechend alkylirten Meta-amidophenol-Derivaten aus, und kondensirt diese, im Zustande möglichster Reinheit, direkt mit Phtalsäureanhydrid. Aus Dimethyl- bezw. Diäthylmeta-amidophenol lassen sich z. B. die Tetramethyl- und Tetraäthyl-Rhodamine nach dieser Methode mit Leichtigkeit rein erhalten.

Die genannten Dialkylderivate des Metaamidophenols sind bisher unbekannt. Zu ihrer Darstellung kann man sich der bekannten Metaamido-Verbindungen des Dimethyl- und Diäthylanilins bedienen, indem man diese von Groll (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1886, S. 200) beschriebenen Körper in verdünnter schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit diazotirt und die so erhaltene Lösung der Diazoverbindung bis zum Aufhören der Stickgasentwickelung auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird mit Sodalösung übersättigt, und der Phenolkörper mit Aether oder Benzol extrahirt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels, Destillation des Rückstandes im Vakuum oder im Kohlensäurestrom und Krystallisation aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn erhält man das Dimethyl-meta-amidophenol in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkte 86° C.

Diäthyl-meta-amidophenol krystallisirt in farblosen harten Krystallen vom Schmelzpunkt 74° C.

Diese Dialkylderivate des Meta-amidophenols lassen sich ebenfalls durch direkte Behandlung des Meta-amidophenols mit den betreffenden Alkylhalogenen, oder einfacher durch Erhitzen des Metaamidophenol-Chlorhydrates mit Methyl- bezw. Aethylalkohol darstellen.

Zur Darstellung des Dimethyl-meta-amidophenols verfährt man z. B. zweckmässig folgendermaassen:

Eine Mischung von 1 kg krystallisirtem salzsaurem Meta-amidophenol mit 3 kg Methylalkohol wird im Autoklaven während 8 Stunden auf ungefähr 170° C. erhitzt. Nach dem Abdestilliren des unverbrauchten Holzgeistes wird dann der Destillationsrückstand mit überschüssiger Sodalösung digerirt und nach dem Erkalten wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge werden verdampft und das so erhaltene rohe Dimethyl-meta-amidophenol, wie vorstehend angegeben, durch Destillation und Krystallisation vollends gereinigt.

In ähnlicher Weise erhält man das Diäthyl-meta-amidophenol durch Erhitzen des salzsauren Meta-amidophenols mit der dreifachen Gewichtsmenge Aethylalkohol während 10 Stunden auf 170° C.

Zur Entfernung von etwa noch vorhandenem, die Krystallisation verhinderndem Monoäthyl-meta-amidophenol empfiehlt es sich in diesem Falle, das durch Destillation im Vakuum oder im Kohlensäurestrom gereinigte Produkt in verdünnter Essigsäure zu lösen und die Lösung fraktionirt mit Soda zu fällen, bis die sich abscheidenden Oeltropfen beim Abkühlen und Berühren mit einem Krystall des Diäthylmeta-amidophenols krystallinisch erstarren. Man filtrirt dann, fällt die Lösung vollends mit Soda und krystallisirt den

so gereinigten Phenolkörper schliesslich aus einem passenden Lösungsmittel, z. B. aus einer Mischung von Schwefelkohlenstoff und Petroleum.

Aus den in Vorstehendem beschriebenen dialkylirten Meta-amidophenolen lassen sich nun die entsprechenden Rhodamine durch Kondensation mit Phtalsäureanhydrid in folgender Weise darstellen:

a) Darstellung des Tetramethyl-Rhodamins. In einem mit Rührwerk versehenen emaillirten Kessel wird mittelst eines Oelbades eine Mischung von 10 kg Dimethyl-meta-amidophenol mit 12 kg Phtalsäureanhydrid, bei möglichst verhindertem Luftzutritt, während 4 bis 5 Stunden auf 170 bis 175° C. erhitzt. Am Schluss der Operation erstarrt die Schmelze. Das krystallinische, metallisch-grüne Schmelzprodukt löst sich in Alkohol mit reiner karmoisinrother Farbe und besteht hauptsächlich aus dem phtalsauren Salze des Tetramethyl-Rhodamins, welches sich durch Krystallisiren aus Alkohol leicht in reinem und schön krystallisirtem Zustande erhalten lässt.

Wegen der Unlöslichkeit dieses Phtalats in Wasser ist es indessen zweckmässig, den Farbstoff in die verwendbarere Form seines wasserlöslichen Chlorhydrats überzuführen. Zu diesem Zweck wird die fein gepulverte Schmelze mehrere Stunden lang mit verdünntem Ammoniak (10 kg Ammoniak von 18 Proc. NH_3 und 160 Liter Wasser) bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, und dann die so in Freiheit gesetzte Farbbase durch wiederholtes Ausschütteln mit Benzol extrahirt. Die farblosen Benzolauszüge werden darauf so lange mit sehr verdünnter heisser Salzsäure versetzt, bis denselben die Farbbase entzogen ist. Aus den von der Benzolschicht getrennten wässerigen Lösungen scheidet sich dann beim Erkalten das Chlorhydrat des Tetramethyl-Rhodamins in grünen bronceglänzenden Kryställchen ab.

Die Aufarbeitung der Rhodaminschmelze lässt sich in mannigfacher Weise abändern. Statt des Ammoniaks kann man auch andere Alkalien, und statt des Benzols andere Lösungsmittel zur Isolirung der Farbbase anwenden und letztere dann in andere wasserlösliche Salze, z. B. in das Sulfat oder Oxalat, überführen. Man kann ferner das in der Schmelze enthaltene Phtalat durch Digeriren mit heisser concentrirter Sodalösung zerlegen und die rückständige Farbbase ohne Anwendung von Lösungsmitteln durch direkte Behandlung mit den entsprechenden Säuren in ihre wasserlöslichen Salze umwandeln.

Das Tetramethyl-Rhodamin ist durch folgende Eigenschaften charakterisirt:

Das vorerwähnte Chlorhydrat ist leicht löslich in Wasser und Alkohol mit prächtig karmoisinrother Farbe; die verdünnten Lösungen besitzen eine starke orangegelbe Fluorescenz. Auf Zusatz von wenig Salzsäure zu einer nicht zu verdünnten wässerigen Lösung scheidet sich das Chlorhydrat in grün-metallisch glänzenden Krystallflittern ab, die, so lange sie in der Flüssigkeit suspendirt sind, das Licht mit einer charakteristischen violetten oder blauen Farbe durchlassen. Ein grosser Ueberschuss von koncentrirter Salzsäure lässt die Farbe der verdünnten wässerigen Lösung in Scharlachroth oder Orange umschlagen.

Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelber Farbe auf.

Die Farbbase ist nahezu unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und löst sich ziemlich schwer in Aether und Benzol. Die Lösungen in den beiden letztgenannten Lösungsmitteln sind farblos; auf Zusatz einer verdünnten Säure erscheint aber sofort die prächtig karmoisinrothe Färbung des betreffenden Rhodaminsalzes.

Die Farbstofflösungen werden schnell und in der Kälte durch Reduktion mit Ammoniak und Zinkstaub entfärbt, die ursprüngliche Färbung wird durch Ferricyankalium sofort wieder hergestellt.

Auf animalischer Faser lassen sich in neutralem oder schwach mit Essigsäure angesäuertem Bade mit Tetramethyl- Rhodamin sehr schöne und lichtbeständige Nüancen vom zartesten Rosa bis zum vollen Karmoisinroth erzielen. Die Färbungen auf tannirter Baumwolle sind im Vergleich mit diesen etwas bläulicher und trüber.

b) Darstellung des Tetraäthyl-Rhodamins. Die Kondensation des Diäthyl-meta-amidophenols mit dem Phtalsäureanhydrid verläuft in derselben Weise und unter denselben Erscheinungen wie die seiner niederen Homologen.

Man erhitzt z. B. in gleicher Weise eine Mischung von 10 kg Diäthylmeta-amidophenol mit 12 kg Phtalsäureanhydrid während 4 bis 5 Stunden auf 170 bis 175° C., bis die Schmelze krystallinisch erstarrt, und führt dann das so erhaltene Phtalat in der vorstehend beschriebenen Weise in die Farbbase und dann in das wasserlösliche Chlorhydrat des Tetraäthyl-Rhodamins über.

Auch die Eigenschaften des äthylirten Rhodamins sind denen der Tetramethylverbindung sehr ähnlich, nur ist die freie Farbbase in Wasser löslich und löst sich auch viel reichlicher in Benzin und Aether.

Die Farbe der Lösungen und Färbungen des Tetraäthyl-Rhodamins ist etwas bläulicher als die des methylirten Farbstoffes. Bemerkenswerth ist auch noch seine grössere Verwandtschaft zur animalischen Faser als die des Tetramethyl-Rhodamins.

Patent-Anspruch. 1. Verfahren zur Darstellung des Rhodamins (Phtaleïn des Meta-amidophenols), darin bestehend, dass 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit 2 Mol. Meta-amidophenol bei Gegenwart von koncentrirter Schwefelsäure kondensirt wird.

2. Verfahren zur Darstellung der in den Amidogruppen des ad 1. genannten Rhodamins methylirten bezw. äthylirten Derivate desselben, darin bestehend, dass Rhodamin mit Methyl- bezw. Aethylhalogenen erhitzt wird.

3. Verfahren zur Darstellung des Tetramethyl- bezw. Tetraäthyl-Rhodamins, darin bestehend, dass 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit 2 Mol. Dimethylbezw. Diäthylmeta-amidophenol mit Ausschluss oder in Gegenwart von Kondensationsmitteln kondensirt wird.

4. Verfahren zur Darstellung des ad 3. genannten Dimethyl- bezw. Diäthyl-meta-amidophenols, darin bestehend, dass man Meta-amido-dimethylanilin bezw. Meta-amido-diäthylanilin diazotirt, dann die so erhaltenen Diazoverbindungen durch Erhitzen ihrer wässerigen Lösungen zersetzt und die entstandenen dialkylirten Meta-amidophenole durch Extraction mit indifferenten Lösungsmitteln, Destillation und Krystallisation in festem Zustande abscheidet.

5. Verfahren zur Darstellung der ad 3. und 4. genannten dialkylirten Meta-amidophenole, darin bestehend, dass man Meta-amidophenol mit Methylbezw. Aethylhalogenen oder das Chlorhydrat des Meta-amidophenols mit Methyl- bezw. Aethylalkohol erhitzt und die so entstandenen dialkylirten Meta-amidophenole in der ad 4. genannten Weise in festem Zustande abscheidet.

D. R.-P. Nr. 45263 vom 14. Februar 1888. — 1. Zusatz zum Patent Nr. 44002. — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. — Neuerung in dem Verfahren zur Dar-

stellung von Farbstoffen aus der Gruppe des Meta-amidophenol-phtaleïns[1]**).**

I. Zur Darstellung der im Hauptpatent erwähnten Abkömmlinge des Rhodamins, bei denen Amidwasserstoff durch aromatische Kohlenwasserstoffreste, z. B. Phenyl, ersetzt ist, geht man von den entsprechenden Phenyl- etc. Substitutionsprodukten des Meta-amidophenols aus, die man zweckmässig aus dem Resorcin nach bekannter Methode (Ber. 1881, S. 2345) durch Erhitzen mit aromatischen Aminen darstellt.

Darstellung des symmetrischen Diphenylrhodamins (Phtaleïn des m-Monophenylamido-Phenols).

15 kg Monophenyl-m-amidophenol (m-Oxydiphenylamin, Ber. 1883, S. 2786),
10 „ Phtalsäureanhydrid,
10 „ Chlorzink werden in einem emaillirten Kessel unter Umrühren und möglichst beschränktem Luftzutritt während 4 bis 5 Stunden bei 160 bis 170° C. verschmolzen.

Die tief violette Schmelze wird nach dem Erkalten gepulvert, durch längeres Digeriren mit verdünntem Ammoniak in der Wärme vom Chlorzink und dem Phalsäureanhydrid befreit, abfiltrirt und getrocknet.

Die so erhaltene freie Diphenylrhodaminbase ist in kaltem wie in heissem Wasser unlöslich, schwer löslich in Aether und Benzol; aus der farblosen Benzollösung scheidet sich die Base auf Zusatz von Ligroïn in blauen Flocken ab. Alkohol löst in merklicher Menge erst beim Erwärmen, auf Salzsäurezusatz tritt sofortige Lösung mit intensiv violetter Farbe ein. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit weinrother Farbe. Alkoholische Lösungen werden beim Digeriren mit Zinkstaub und Ammoniak rasch entfärbt; auf Zusatz von Ferricyankalium tritt die ursprüngliche Farbe wieder auf.

II. Als Beispiel für Rhodamin, bei dessen Herstellung das Phtalsäureanhydrid durch das Anhydrid der Oxyphtalsäure ersetzt wird, beschreiben wir in Nachstehendem das symmetrische β-Oxydiphenylrhodamin.

Zu dessen Herstellung werden 10 kg Monophenyl-m-amidophenol, 10 kg β-Oxyphtalsäureanhydrid (Ber. 1877, S. 1082) während 5 bis 6 Stunden bei 160 bis 170° C. im emaillirten Kessel unter Umrühren bei gehindertem Luftzutritt geschmolzen. Die dunkelviolette Schmelze wird nach dem Erkalten gepulvert, in verdünnter Natronlauge gelöst und aus der filtrirten Lösung der Farbstoff durch Zusatz von Salmiaklösung gefällt. Man filtrirt, wäscht und trocknet.

Die Farbbase ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich und in koncentrirter Schwefelsäure mit scharlachrother Farbe löslich. Dagegen nehmen verdünnte Lösungen von Kali- oder Natronhydrat den Farbstoff leicht mit weinrother Farbe auf. Mit derselben Farbe ist er auch in Alkohol löslich.

Auf Seide und Wolle lassen sich mit diesem Farbstoffe in saurem Bade violette Färbungen erhalten. Dieselben sind von rötherer Nüance, als die entsprechenden Färbungen des ad I. beschriebenen Phtaleïns.

---

[1]) Vergl. Franz. Patent Nr. 190 067 der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel.

III. Rhodamine aus gechlorten Phtalsäuren[1]).

a) Zur Darstellung von Dichlor-Tetramethylrhodamin werden:

10 kg Dichlorphtalsäureanhydrid,
12,5 „ Dimethylmetaamidophenol,
6,0 „ Chlorzink im emaillirten Kessel unter Umrühren und verhindertem Luftzutritt während 5 bis 6 Stunden bei ca. 160° C. verschmolzen.

Die gepulverte Rohschmelze wird zweckmässig in 175 kg Schwefelsäure von 66° B. unter Umrühren in der Wärme gelöst und die erkaltete Lösung in ungefähr 900 Liter kalten Wassers in dünnem Strahle einfliessen gelassen. Der ausgeschiedene Farbstoff wird filtrirt, gut gewaschen und getrocknet. In kaltem Wasser ist derselbe sehr wenig, in heissem Wasser reichlicher mit violettrother Farbe löslich. Alkohol löst das gechlorte Phtaleïn leicht mit bläulichrother Farbe; die verdünnten Lösungen besitzen lebhaft rothe Fluorescenz. In verdünnten wässerigen Lösungen von kaustischen oder kohlensauren Alkalien löst sich der Farbstoff in der Kälte leicht mit rothvioletter Farbe und rother Fluorescenz. Beim Erwärmen oder Zusatz von koncentrirter Alkalilauge scheidet sich die Farbbase zum Theil ab. In Benzol ist dieselbe mit schwach röthlicher Farbe löslich; die Lösung in Aether ist farblos. Auf Zusatz von Säuren tritt sofort die violettrothe Farbe der entsprechenden Salze auf, die bei Anwendung eines Ueberschusses von Salzsäure in das Scharlachrothe und von koncentrirter Schwefelsäure in das Braune umschlägt. Gegen Zinkstaub und Ammoniak zeigt der Farbstoff das bei den früher beschriebenen Rhodaminen geschilderte Verhalten.

Dichlortetramethylrhodamin färbt Seide lila mit intensiv rother Fluorescenz, Wolle bläulichroth und tannirte Baumwolle bläulichviolett.

b) Zur Darstellung von Dichlortetraäthylrhodamin ersetzt man in dem vorhergehenden Verfahren die daselbst angegebene Menge von Dimethyl-m-amidophenol durch 15 kg Diäthyl-m-amidophenol und verfährt im Uebrigen, wie beschrieben.

Der resultirende Farbstoff unterscheidet sich von seinem niederen Homolog durch die leichtere Löslichkeit der freien Farbbase in Benzol, Aether und Ligroïn und durch die trägere Löslichkeit der Salze des Farbstoffs in schwach alkalischen Laugen. Die Färbungen auf Seide und Wolle sind ähnlich, aber bläulicher als die des Dichlortetramethylrhodamins.

Bei den im Vorstehenden (I bis III) beschriebenen Farbstoffdarstellungen kann man die Anhydride der Phtalsäure und ihrer Oxy- und Chlorderivate durch die entsprechenden Phtalsäuren ersetzen, wenn man die Anhydridbildung in der Schmelze selbst, sei es durch gesteigerte Temperatur, sei es durch Zusatz von wasserentziehenden Mitteln, sich vollziehen lässt.

Bei Anwendung der Anhydride tritt die Farbstoffkondensation in allen Fällen auch ohne die beschriebene Mitwirkung des Chlorzinks, indessen nicht so prompt und vollständig, ein.

Patent-Anspruch. 1. Verfahren zur Darstellung von symmetrischem Diphenyl-Rhodamin, darin bestehend, dass an Stelle des in dem Patent-

---

[1]) In dem franz. Patent Nr. 190 143 (vom 21. April 1888) der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel ist die Darstellung von Rhodaminen aus Di- und Tetrachlorphtalsäure beschrieben.

anspruch 3 des Hauptpatentes genannten Dimethyl- oder Diäthylmeta-amidophenols 2 Moleküle Monophenyl-meta-amidophenol (Meta-oxydiphenylamin) durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid (1 Molekül) mit oder ohne Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln kondensirt werden.

2. Verfahren zur Darstellung von „symmetrischem β-Oxy-diphenylrhodamin“, darin bestehend, dass an Stelle der in dem Patentanspruch 3 des Hauptpatentes genannten Rhodamin-Komponenten (Dimethyl- oder Diäthylmeta-amidophenol und Phtalsäureanhydrid) einerseits Monophenyl-meta-amidophenol (2 Moleküle) und andererseits β-Oxyphtalsäureanhydrid (1 Molekül) durch Erhitzen mit oder ohne Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln mit einander kondensirt werden.

3. Verfahren zur Darstellung von Dichlortetramethylrhodamin, beziehungsweise von Dichlortetraäthylrhodamin, darin bestehend, dass an Stelle des in dem Patentanspruche 3 des Hauptpatentes genannten Phtalsäureanhydrids 1 Molekül Dichlorphtalsäureanhydrid mit 2 Molekülen Dimethyl-meta-amidophenol, beziehungsweise Diäthyl-meta-amidophenol, durch Erhitzen mit oder ohne Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln kondensirt wird.

4. Ersatz der in den vorstehenden Patentansprüchen 1 bis 3 genannten Anhydride durch die entsprechenden Phtalsäuren bei gleichzeitiger Anwendung von wasserentziehenden Mitteln oder einer für die Anhydridbildung erforderlichen höheren Temperatur.

D. R.-P. Nr. 46354 vom 3. Mai 1888. — 2. Zusatz zum Patent Nr. 44002. — Badische Anilin- und Sodafabrik. — Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des Meta-amidophenol-phtaleïns.

Darstellung des symmetrischen Diäthyldiphenyl-Rhodamins (Phenyläthylmeta-amidophenol-phtaleïn).

Man verschmilzt 16 kg Metaoxyäthyldiphenylamin mit 6 kg Phtalsäureanhydrid und 10 kg Chlorzink während 5 Stunden im Oelbad bei circa 175 bis 185° C.

Die kupferglänzende Schmelze wird gepulvert, mit verdünnter Salzsäure, dann mit verdünnten Alkalien und hierauf wieder mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Schliesslich wird der Farbstoff in salzsäurehaltigem Sprit umgelöst. Er bildet ein kupferglänzendes, in Wasser unlösliches, in Sprit leicht lösliches Pulver. Auf Seide erzeugt er ein fluorescirendes rothstichiges Violett.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von „symmetrischem Diäthyldiphenyl-Rhodamin“ (Phenyläthyl-meta-amidophenolphtaleïn), darin bestehend, dass an Stelle des in dem Patentanspruch 3 des Hauptpatentes genannten Dimethyl- oder Diäthyl-meta-amidophenols 2 Mol. Aethylphenylmeta-amidophenol (Metaoxyäthyldiphenylamin) durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) mit oder ohne Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln kondensirt werden.

Patentanmeldung G. 4783 [1]). — 3. Zusatz zum Patent Nr. 44002. — Badische Anilin- und Sodafabrik. — Neuerungen in

[1]) Mit Erlaubniss der Badischen Anilin- und Sodafabrik mitgetheilt.

dem Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des Meta-amidophenol-phtaleïns.

Ueberführung des symmetrischen Diphenyl-Rhodamins (Phenylmeta-amidophenol-phtaleïns) in einen wasserlöslichen Farbstoff.

1 kg symmetrisches Diphenylrhodamin wird in 3 bis 4 kg rauchende Schwefelsäure von circa 20 bis 30 Proc. Anhydridgehalt unter Vermeidung von Temperaturerhöhung eingetragen und so lange bei gewöhnlicher Temperatur (zweckmässig bei 20 bis 30° C.) digerirt, bis eine Probe sich vollständig in alkalischem Wasser auflöst. Man trägt hierauf in Wasser ein, neutralisirt mit Kalkmilch, filtrirt und stellt in üblicher Weise das Natronsalz dar. Dieses löst sich leicht in Wasser mit violettrother Farbe; auf Zusatz von Salzsäure fällt die freie Sulfosäure zum grossen Theil unlöslich aus.

Die Ausfärbungen auf Seide sind violett, zeigen starke Fluorescenz und eine bedeutend rothstichigere Nüance, als der nicht sulfonirte Farbstoff. Die Färbungen besitzen einen bemerkenswerthen Grad von Echtheit gegen Luft und Licht.

Patent-Anspruch. Verfahren zur Ueberführung des nach dem Verfahren des ersten Zusatzpatentes Nr. 45 263, Patentanspruch 1, dargestellten symmetrischen Diphenylrhodamins (Phenylmeta-amidophenol-phtaleïn) in einen wasserlöslichen Farbstoff durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure bei einer 30° C. nicht übersteigenden Temperatur.

Patentanmeldung G. 4707 [1]). — 4. Zusatz zum Patent Nr. 44002. — Badische Anilin- und Sodafabrik. — Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des Meta-amidophenol-phtaleïns.

I. Darstellung von Tetrachlor-tetramethyl-Rhodamin [2]).

3 kg Dimethylmetaamidophenol werden mit 6,5 kg Tetrachlorphtalsäureanhydrid während 5 Stunden bei 180 bis 190° verschmolzen. Die dunkelblaue Schmelze erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen, metallglänzenden Masse.

Zur Entfernung der überschüssigen Tetrachlorphtalsäure wird die fein gepulverte Schmelze während mehrerer Stunden mit verdünntem Ammoniak behandelt; hierauf wird die theilweise in Lösung gehende Farbbase durch Zusatz von Kochsalz abgeschieden. Man filtrirt ab und wäscht den Rückstand mit Salzwasser.

Durch Umlösen des Rückstandes in salzsäurehaltigem Sprit wird der Farbstoff schliesslich in Form eines dunkelvioletten, in Wasser fast unlöslichen Pulvers erhalten. Derselbe löst sich in Alkohol mit rothvioletter Farbe und kupferrother Fluorescenz. Auf Seide erzeugt er eine rothviolette Färbung mit sehr starker Fluorescenz.

---

[1]) Mit Erlaubniss der Badischen Anilin- und Sodafabrik mitgetheilt. — [2]) Vergl. französische Patente Nr. 190 067 und 190 143 der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel.

II. Darstellung von Tetrachlor-tetraäthyl-Rhodamin.

Dieser Körper wird ganz analog dem Tetrachlor-tetramethyl-Rhodamin erhalten, mit dem Unterschiede, dass man an Stelle des Dimethylmetaamidophenols das Diäthylmetaamidophenol verwendet. Der so erhaltene Farbstoff stellt ein violettes, metallglänzendes Pulver dar. Er ist unlöslich in Wasser, löst sich dagegen leicht in Alkohol mit violetter Färbung auf. Er wird in Spritlösung oder in Teigform zum Färben verwendet und erzeugt auf Seide eine rothviolette Nüance, welche eine äusserst starke, kupferrothe Fluorescenz besitzt.

III. Darstellung von Dichlor-diphenyl-Rhodamin.

7 kg Monophenyl-metaamidophenol (m-Oxydiphenylamin), 5 kg Dichlorphtalsäure und 8 kg Chlorzink werden während 5 Stunden auf 170 bis 200° C. erhitzt. Die Schmelze wird nach dem Erkalten fein gepulvert, wiederholt mit verdünnter Salzsäure, verdünnter Natronlauge und Wasser ausgekocht und der Farbstoff schliesslich durch Umlösen in Alkohol rein erhalten. Derselbe bildet ein tief indigoblaues, metallglänzendes Pulver, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, dagegen löslich in Alkohol mit blauer Farbe. Auf Seide erzeugt dieses Dichlorphtaleïn des Phenylmetaamidophenols ein stark fluorescirendes Blau.

IV. Darstellung von Tetrachlor-diphenyl-Rhodamin.

7 kg Monophenyl-metaamidophenol (m-Oxydiphenylamin), 6 kg Tetrachlorphtalsäure und 8 kg Chlorzink werden während 5 Stunden bei 180 bis 210° C. verschmolzen. Die Aufarbeitung der Schmelze geschieht in der vorstehend ad 3. beschriebenen Weise.

Dieses Tetrachlorphtaleïn des Phenylmetaamidophenols stellt ein schwarzgrünes Pulver dar, das sich ziemlich schwierig in heissem Alkohol mit graublauer Farbe auflöst. Die Ausfärbungen auf Seide sind grau und zeigen starke Fluorescenz.

V. Darstellung von symmetrischem Diparatolyl-Rhodamin. (Paratolyl-metaamidophenolphtaleïn.)

20 kg Metaoxyphenylparatolylamin [1], 8 kg Phtalsäureanhydrid, 14 kg Chlorzink werden während 4 Stunden auf 165 bis 170° C. erhitzt. Die metallglänzende Schmelze wird nach dem Erkalten fein gepulvert und zur Entfernung des Chlorzinks und von unangegriffenem Metoxyphenylparatolylamin wiederholt mit heisser verdünnter Salzsäure und verdünnten Alkalien ausgekocht und schliesslich mit heissem Wasser ausgewaschen.

Durch Auflösen des so gereinigten Rückstandes in Alkohol, unter Zusatz der genügenden Menge Salzsäure und Verdunsten des Lösungsmittels, erhält man den reinen Farbstoff. Man kann auch die alkoholische Lösung in salzsäurehaltiges Wasser eintragen und den Niederschlag in Teigform zum Färben verwenden.

---

[1] **Hatschek** und **Zega**, Journ. f. prakt. Chemie [2] **33**, 209.

Der Farbstoff stellt ein kupferglänzendes Pulver dar, welches sich in Alkohol mit blauvioletter Farbe löst. Die Lösungen zeigen kupferrothe Fluorescenz. Er ist unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren, sowie in Aether und Benzol. Die Färbungen auf Seide sind blauviolett mit kupferfarbiger Fluorescenz. Die damit erzeugten Nüancen sind erheblich blaustichiger, als die aus dem Diphenylrhodamin.

VI. Darstellung von symmetrischem Dichlordiparatolylrhodamin. (Paratolyl-metaamidophenol-dichlorphtaleïn.)

20 kg Metaoxyphenylparatolylamin, 12 kg Dichlorphtalsäureanhydrid und 15 kg Chlorzink werden während 4 Stunden bei 180 bis 190° C. verschmolzen.

Die Verarbeitung der Schmelze auf den Farbstoff geschieht in der vorher (V.) beschriebenen Weise. Der Farbstoff stellt ein schwarzblaues spritlösliches Pulver dar und erzeugt auf Seide ein fluorescirendes Blau.

VII. Darstellung von symmetrischem Tetrachlordiparatolyl-Rhodamin. (Paratolyl - metaamidophenol - tetrachlorphtaleïn.)

20 kg Metaoxyphenylparatolylamin, 15 kg Tetrachlorphtalsäureanhydrid und 15 kg Chlorzink werden während 5 Stunden bei 180 bis 190° C. verschmolzen.

Der wie vorstehend gereinigte Farbstoff wird als ein dunkelblaugrünes spritlösliches Pulver erhalten und erzeugt auf der animalischen Faser ein kupferfarbig fluorescirendes Grau.

Ersetzt man in den vorstehend ad V., VI. und VII. beschriebenen Verfahren die Paratolylverbindung durch das isomere Metaoxyphenylorthotolylamin[1]), so erhält man das symmetrische Diorthotolyl-Rhodamin bezw. dessen Dichlor- und Tetrachlorderivate. Dieselben sind spritlösliche Farbstoffe und erzeugen etwas röthere Nüancen als die entsprechenden Phtaleïne und Chlorphtaleïne aus Metaoxydiphenylamin und Metaoxyphenylparatolylamin.

Patentansprüche. 1. Verfahren zur Darstellung von Tetrachlortetramethyl-Rhodamin bezw. von Tetrachlortetraäthyl-Rhodamïn, darin bestehend, dass an Stelle des in dem Patentanspruche 3 des Hauptpatentes genannten Phtalsäureanhydrids 1 Mol. Tetrachlorphtalsäureanhydrid mit 2 Mol. Dimethylmetaamidophenol, bezw. Diäthylmetaamidophenol, durch Erhitzen mit oder ohne Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln kondensirt wird.

2. Verfahren zur Darstellung von symmetrischem Dichlor-Diphenyl-Rhodamin (Phenylmetaamidophenol-Dichlorphtaleïn) bezw. von symmetrischem Tetrachlor-Diphenyl-Rhodamin (Phenylmetaamidophenol-tetrachlorphtaleïn), darin bestehend, dass an Stelle des in dem Patentanspruch 1 des ersten Zusatzpatentes genannten Phtalsäureanhydrids 1 Mol. Dichlorphtalsäureanhydrid, bezw. 1 Mol. Tetrachlorphtalsäureanhydrid, mit 2 Mol. Monophenylmetaamidophenol (Metaoxydiphenylamin) durch Erhitzen mit oder ohne Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln kondensirt wird.

---

[1]) Philip, Journ. f. prakt. Chem. [2] 34, 70.

3. Verfahren zur Darstellung von symmetrischen Ditolyl-Rhodaminen (Tolylmetaamidophenolphtaleïnen), darin bestehend, dass an Stelle des in dem Patentanspruch 1 des ersten Zusatzpatentes genannten Monophenylmetaamidophenols (Metaoxydiphenylamin) 2 Mol. Para- bezw. Ortho-mono-tolylmetaamidophenol [Methoxyphenyl- (p, o)-tolylamin] durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) mit oder ohne Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln kondensirt werden.

4. Verfahren zur Darstellung der Dichlor- bezw. Tetrachlorderivate der im Patentanspruch 3 genannten Tolylrhodamine, darin bestehend, dass an Stelle des daselbst genannten Phtalsäureanhydrids 1 Mol. Dichlor- bezw. Tetrachlorphtalsäureanhydrid zur Kondensation verwendet wird.

Patentanmeldung F. 3710[1]. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning. — Darstellung von Farbstoffen aus Fluoresceïnchlorid. — Verfahren zur Darstellung von Rhodamin.

Das Fluoresceïnchlorid, welches bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Fluoresceïn entsteht[2], setzt sich beim Erhitzen mit sekundären Aminen um im Sinne der Gleichung:

$$C\left\{\begin{array}{l} C_6H_5-Cl \\ \quad >O \\ C_6H_3-Cl \\ C_6H_4-CO-O \end{array}\right. + 2N\left\{\begin{array}{l} R \\ R' \\ H \end{array}\right. = 2HCl + C\left\{\begin{array}{l} C_6H_3-NRR' \\ \quad >O \\ C_6H_3-NRR' \\ C_6H_4-CO-O \end{array}\right.$$

Aus Fluoresceïnchlorid und Diäthylamin erhält man in dieser Weise das „Rhodamin".

Zur Darstellung desselben kann man beispielsweise in der Art verfahren, dass man in einem Autoklaven

5	Thle.	Fluoresceïnchlorid,
4	„	Diäthylaminchlorhydrat,
5	„	Natriumacetat (Krystalle),
8	„	Alkohol

12 Stunden lang auf 200 bis 220° erhitzt. Neben Rhodamin bildet sich dabei noch eine andere Substanz, welche in wässerigen Säuren unlöslich ist, jedoch beim Kochen mit Alkohol, der etwas Salzsäure enthält, in Rhodamin übergeht. Man löst daher zweckmässig das Reaktionsprodukt, in dem bei genügendem Erhitzen kein unverändertes Fluoresceïnchlorid mehr enthalten ist, in Alkohol, dem man circa 10 Proc. concentrirte Salzsäure zusetzt, kocht circa 5 Stunden am Rückflusskühler, destillirt darauf den Alkohol ab und kocht den Rückstand mit Wasser, dem man etwas Salzsäure zufügt, aus. Durch Zusatz von Kochsalz zu der Farbstofflösung wird das Rhodamin ausgefällt.

An Stelle von essigsaurem Natron lassen sich, um das Diäthylamin aus dem Chlorhydrat in Freiheit zu setzen, auch andere ähnlich wirkende Verbindungen anwenden, wie z. B. phosphorsaures Natron, Kalk, Kali, Natron etc.,

---

[1] Mit Erlaubniss der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning mitgetheilt. — [2] Baeyer, Ann. **183**, 18.

doch hat sich die Anwendung von essigsaurem Natron als vortheilhaft erwiesen.

Patentanspruch. Verfahren zur Darstellung eines rothen Farbstoffes, darin bestehend, dass man auf Fluoresceïnchlorid in der Wärme Diäthylamin einwirken lässt.

Auf die Herstellung von Rohmaterialien für das Rhodamin und Derivate desselben sind folgende Patente genommen worden:

P. R. 44792 vom 18. März 1888. — Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. — Verfahren zur Darstellung von Metaamidophenol und alkylirten Metaamidophenolen.

Das Meta-Amidophenolchlorhydrat wurde zuerst von Bantlin[1]) aus dem Meta-Nitrophenol durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhalten. Von der freien Amidoverbindung erwähnt er nur, dass sie sehr leicht zersetzlich sei.

Wir haben nun gefunden, dass sich Meta-Amidophenol in grosser Reinheit aus der Meta-Amidobenzolmonosulfosäure durch Behandeln derselben mit schmelzenden Aetzalkalien in Form harter, weisser Krystalle erhalten lässt, welche, entgegen den Angaben von Bantlin, an der Luft eine bemerkenswerthe Beständigkeit aufweisen.

I. Darstellung des Meta-amidophenols.

Es werden z. B. 20 kg Aetznatron mit 4 kg Wasser in einem gusseisernen Kessel zum Schmelzen erhitzt, in die auf 270° erhitzte Masse 10 kg der scharf getrockneten Metaamidobenzolmonosulfosäure oder deren Natronsalz eingetragen und während einer Stunde bei 280 bis 290° verschmolzen. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und von harzartigen Substanzen filtrirt. Aus dem Filtrat wird das Amidophenol mit Soda oder Natriumbicarbonat in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgezogen. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird es rein erhalten.

Das m-Amidophenol bildet harte Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 121°. Es löst sich leicht in Aether, Aethylalkohol, Amylalkohol und zeigt grosse Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden. Es ist dagegen schwer löslich in Benzol und fast unlöslich in Ligroïn. In heissem Wasser ist es ziemlich leicht löslich, beim Erkalten krystallisiren über 80 Proc. aus.

II. Darstellung des Dimethyl-meta-amidophenols.

Als Ausgangsmaterial dient die methylirte Amidobenzolsulfosäure, sei dieselbe dargestellt durch Methylirung der metanilsauren Salze mit Halogenalkylen unter Druck oder durch direkte Sulfirung von Dimethylanilin mit rauchender Schwefelsäure.

Man trägt z. B. 10 kg Dimethylanilin ein in 65 kg rauchende Schwefelsäure von 30 Proc. und erwärmt so lange auf eine Temperatur von 55 bis 60°, bis sich eine Probe klar in alkalischem Wasser auflöst. Hierauf wird

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 11, 2101.

die Schmelze in Wasser eingetragen, gekalkt und die Kalksalze in üblicher Weise in die Natronsalze übergeführt.

Zur Ausführung der Schmelze verfährt man zweckmässig wie folgt.

In einem gusseisernen Kessel werden 10 kg Aetznatron mit 2 kg Wasser in Fluss gebracht, in die auf 270° erhitzte Schmelze 10 kg des scharf getrockneten Natronsalzes der Dimethylamidobenzolsulfosäure eingetragen und die Temperatur im Verlaufe von $^3/_4$ bis 1 Stunde auf 290° gesteigert. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und die Lösung, zur Abtrennung brauner Flocken, filtrirt. Auf Zusatz von Soda oder besser von Natriumbicarbonat zum Filtrat fällt das Dimethylamidophenol als Oel aus, das bald krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung wird dasselbe mit Aether ausgezogen und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Kohlensäurestrom bei 265 bis 268° der fraktionirten Destillation unterworfen. Es stellt, aus Benzol krystallisirt, weisse, bei 83 bis 85° schmelzende Krystalle dar, die sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, ferner in Säuren und Aetzalkalien auflösen.

III. Diäthyl-meta-amidophenol.

Ganz in derselben Weise, wie aus Dimethylanilin, wird aus Diäthylanilin die Diäthylamidobenzolsulfosäure dargestellt.

Auf 10 kg Diäthylanilin werden 70 kg rauchende Schwefelsäure von 30 Proc. angewendet und die Sulfurirung bei 40 bis 50° durchgeführt. Das Natronsalz wird in der oben beschriebenen Weise mit Aetznatron verschmolzen und die Schmelze auf Diäthylamidophenol verarbeitet. Durch fraktionirte Fällung und Destillation im Kohlensäurestrom bei 276 bis 281° wird das Diäthylmetaamidophenol gereinigt. In Bezug auf Löslichkeit, auf das Verhalten gegen Säuren und Alkalien verhält es sich dem Dimethylamidophenol analog.

Die beschriebenen Verbindungen dienen zur Herstellung von Farbstoffen.

Patentansprüche. 1. Verfahren zur Darstellung von Meta-Amidophenol, darin bestehend, dass die Meta-Amidobenzolmonosulfosäure mit Aetzalkalien bei 260 bis 300° verschmolzen wird.

2. Verfahren zur Darstellung von Dimethyl-Meta-Amidophenol und Diäthyl-Meta-Amidophenol, darin bestehend, dass man die Dimethylamidobenzolmonosulfosäure bezw. die Diäthylamidobenzolmonosulfosäure mit Aetzalkalien bei 260 bis 300° verschmilzt.

Patentanmeldung G. 4791 [1]). — Badische Anilin- und Sodafabrik. — Verfahren zur Darstellung von Metaoxydiphenylamin und alkylirten Metaoxydiphenylaminen, sowie von Farbstoffen aus den letzteren.

Das Metaoxydiphenylamin und seine Homologen sind bis jetzt durch Kondensation von Resorcin mit Anilin oder Toluidin bei Gegenwart von Chlorzink oder Chlorcalcium erhalten worden. Nach unseren Untersuchungen lassen sich die betreffenden Oxydiphenylaminverbindungen durch Kondensation des Metaamidophenols mit den entsprechenden primären Aminen erhalten. Es ist hierbei nicht erforderlich, die oben erwähnten Konden-

---

1) Mit Erlaubniss der Badischen Anilin- und Sodafabrik mitgetheilt.

sationsmittel anzuwenden, sondern es genügt, das Chlorhydrat des Metaamidophenols mit Anilin, Toluidin, Xylidin etc. oder die Chlorhydrate der letzteren Basen mit Metaamidophenol zu erhitzen.

I. Darstellung von Metaoxydiphenylamin.

Es werden z. B. 10 kg salzsaures Metaamidophenol mit 6,5 bis 10 kg Anilin oder 10 kg Metaamidophenol mit 12 kg salzsaurem Anilin während 8 Stunden im Autoklaven auf 210 bis 215° erhitzt.

Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser ausgelaugt, mit Natronlauge übersättigt und zur Entfernung von etwa noch vorhandenem Anilin mit Wasserdampf abgetrieben. Zurück bleibt die alkalische Lösung des Metaoxydiphenylamins. Durch Ansäuern mit Essigsäure fällt das Metaoxydiphenylamin in Form einer rothbraunen Masse aus. Man extrahirt mit Salzsäure und fällt mit Natriumacetat. Zur Reinigung wird das so erhaltene Metaoxydiphenylamin in bekannter Weise mit überhitztem Wasserdampf destillirt und umkrystallisirt.

II. Darstellung von Metaoxyphenyl-p-tolylamin.

Dasselbe entsteht durch achtstündiges Erhitzen von 10 kg salzsaurem Metaamidophenol mit 7,5 bis 10 kg p-Toluidin auf circa 210 bis 220°. Die Reinigung geschieht, wie beim Metaoxydiphenylamin angegeben.

III. Darstellung von Metaoxyphenyl-o-tolylamin.

Dieser Körper bildet sich in analoger Weise durch achtstündiges Erhitzen von 10 kg salzsaurem Metaamidophenol mit 7,5 bis 10 kg o-Toluidin im Autoklaven auf 210 bis 220°.

Patentanspruch. Verfahren zur Darstellung von Metaoxydiphenylamin bezw. Metaoxyphenyl-p-tolylamin oder Metaoxyphenyl-o-tolylamin, darin bestehend, dass salzsaures Metaamidophenol mit Anilin, Paratoluidin oder Orthotoluidin, bezw. Metaamidophenol mit den Chlorhydraten der genannten Amine auf Temperaturen über 200° C. im Autoklaven erhitzt werden.

Das Rhodamin bildet entweder grüne Krystalle oder ein röthlichviolettes Pulver, welches in Wasser und Alkohol leicht mit bläulichrother Farbe löslich ist. Verdünnte Lösungen fluoresciren stark. Die Fluorescenz verschwindet beim Erhitzen der Lösungen und kehrt beim Erkalten wieder. Wenig Salzsäure bewirkt in der wässerigen Lösung allmähliche Ausscheidung grüner Krystalle des Chlorhydrates, viel Salzsäure eine scharlachrothe Lösung, welche durch Zusatz von Wasser in eine bläulichrothe übergeht. Wenig Natronlauge verändert die wässerige Lösung in der Kälte nicht, beim Erwärmen und bei Zusatz von viel Natronlauge scheiden sich rosenrothe Flocken ab, welche sich in Aether oder Benzol farblos lösen. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff unter Entwickelung von Salzsäure mit gelbbrauner Farbe; beim Verdünnen mit Wasser geht die Farbe der Lösung durch Scharlachroth in Bläulichroth über.

Das Rhodamin färbt Wolle und Seide direkt bläulichroth mit starker Fluorescenz. Wolle kann auch aus saurem Bade mit Glaubersalz und Schwefelsäure, Seide in gebrochenem Bastseifenbade gefärbt werden.

Auf beiden Fasern ist der Farbstoff ziemlich lichtecht. Tannirte Baumwolle wird von Rhodamin ohne Fluorescenz, geölte Baumwolle mit Fluorescenz gefärbt, jedoch ist der Farbstoff auf dieser Faser nicht besonders lichtecht.

Galleïn [B], [By], [M]: $C_{20}H_{20}O_7 = C\left\{\begin{array}{l} C_6H_2OH-O \\ \quad >O \\ C_6H_2OH-O \\ C_6H_4-CO-O \end{array}\right.$.

Der auch unter den Bezeichnungen Alizarinviolett und Anthracenviolett bekannte Farbstoff[1]) ist das Oxydationsprodukt des Phtaleïns des Pyrogallols und kommt meistens als zehnprocentige Paste, seltener als röthlichbraunes Pulver in den Handel. Er wird durch Erhitzen von Pyrogallussäure, resp. Gallussäure mit Phtalsäureanhydrid ohne Zusatz eines Kondensationsmittels[2]) dargestellt.

Darstellung. Man erhitzt 1 Thl. Phtalsäureanhydrid mit 2 Thln. Pyrogallussäure mehrere Stunden auf 190 bis 200⁰. Die anfangs farblose Flüssigkeit färbt sich roth und wird nach kurzer Zeit dickflüssig und undurchsichtig. Die erkaltete Schmelze wird in heissem Alkohol gelöst, filtrirt und mit Wasser versetzt, wobei sich das Galleïn in sehr reichlicher Menge in braunen Flocken abscheidet, welche durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser gereinigt werden. Sodann führt man das Galleïn am besten in die Acetylverbindung über, reinigt diese durch wiederholtes Umkrystallisiren und zersetzt sie mit alkoholischem Kali. Aus der alkalischen Lösung wird das Galleïn mit Salzsäure in reinem Zustande abgeschieden. Nach Durand[3]) wird die aus Pyrogallussäure und Phtalsäureanhydrid erhaltene Schmelze zunächst durch Auslaugen mit kochendem Wasser von Pyrogallussäure und Phtalsäure befreit und das Ungelöste in einer Filterpresse abgepresst. Der Rückstand wird mit $^1/_{15}$ der nöthigen Menge Soda in der Kälte behandelt und nach einer Stunde filtrirt. Hierdurch gehen Verunreinigungen in Lösung. Man löst alsdann die zurückgebliebene Masse in dem Rest Soda, filtrirt und versetzt das Filtrat mit Schwefelsäure, wodurch das Galleïn in dem für seine Anwendung als Dampffarbe erforderlichen Zustande feiner Vertheilung (als Paste) erhalten wird.

O. Gürcke verwendet in seinem deutschen Patent Nr. **30648** vom 27. August 1884 an Stelle des Pyrogallols die Gallussäure, von welcher er 37,6 kg mit 17 kg Phtalsäureanhydrid in einem Oelbade auf 220 bis 235⁰ er-

---

[1]) A. Baeyer, Ber. (1871) **4**, 457, 555, 663; Buchka, ibid. (1881) **14** 1326; Ann. (1881) **209**, 249. — [2]) Bei Anwendung von Schwefelsäure entsteht statt Galleïn Anthragallol; Seuberlich, Ber. (1877) **10**, 42. — [3]) Dingl. (1887) **229**, 178; Monit. 1878, 1122; vergl. auch de Montlaur, Ind. (1881) **4**, 86.

hitzt. (Die Gallussäure kann auch vorher durch Erhitzen auf 100° entwässert werden.) Die Schmelze wird hierauf gepulvert, ausgelaugt, getrocknet und mit 5 Thln. Alkohol behandelt. Dabei geht Galleïn in Lösung und wird nach Abdestilliren des Alkohols gewonnen.

Derselbe liess sich in seinem Patent Nr. 32830 (vom 5. März 1885, Zusatz zu P. R. Nr. 30648) auch die Darstellung gechlorter Galleïne aus Chlorphtalsäure und Gallussäure patentiren.

Das Galleïn ist kaum in Wasser, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig oder Aceton löslich. Von Alkohol wird es leicht mit dunkelrother Farbe gelöst; aus dieser Lösung krystallisirt es mit Krystallalkohol aus. In koncentrirter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte leicht mit dunkelrother Farbe und fällt auf Zusatz von Wasser in rothbraunen Flocken unverändert wieder aus. Beim Erwärmen mit koncentrirter Schwefelsäure auf 190 bis 200° wird es vollständig in Coeruleïn übergeführt. Salpetersäure zersetzt das Galleïn schon in der Kälte, ohne Nitroprodukte zu bilden. Essigsäureanhydrid oder besser ein Gemenge von Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron führen das Galleïn in das bei 247 bis 248° schmelzende Tetraacetylgalleïn über. Mit Benzoylchlorid entsteht die entsprechende, bei 231° schmelzende Benzoylverbindung. Brom erzeugt mit Galleïn oder Acetylgalleïn in einer Lösung von Eisessig das in Alkohol, Eisessig oder Aceton leicht, in Benzol und Chloroform schwer lösliche Dibromgalleïn. Letzteres liefert mit Essigsäureanhydrid eine bei 234° schmelzende Acetylverbindung. In alkalischer Lösung wird das Galleïn mit Zinkstaub zunächst in

Hydrogalleïn: $C\begin{cases} C_6H_2(OH)_2 \\ C_6H_2(OH)_2 \\ C_6H_4.CO.O \end{cases}O$, dann bei längerem Kochen in

Gallin: $CH\begin{cases} C_6H_2(OH)_2 \\ C_6H_2(OH)_2 \\ C_6H_4.CO_2H \end{cases}O$, übergeführt.

Letzteres ist leicht in Alkohol, Eisessig und Aceton, etwas schwerer in Wasser löslich. Durch koncentrirte Schwefelsäure wird es in Coerulin übergeführt. Essigsäureanhydrid erzeugt das bei 220° schmelzende Tetraacetylgallin.

Wird Galleïn mehrere Tage in alkalischer Lösung mit Zinkstaub erhitzt oder besser mit verdünnter Schwefelsäure und Zinkstaub behandelt, so entsteht Gallol: $CH\begin{cases} C_6H_2(OH)_2 \\ C_6H_2(OH)_2 \\ C_6H_4.CH_2.OH \end{cases}O$, aus dem mit Essigsäureanhydrid der bei 230° schmelzende Pentaacetyläther: $C_{20}H_{11}O(O.C_2H_3O)_5$, erhalten wird. Beim Schmelzen von Galleïn

mit Kali bildet sich Benzoësäure und das Anhydrid eines Pyrogalloketons: $CO\begin{Bmatrix}C_6H_2(OH)_2\\C_6H_2(OH)_2\end{Bmatrix}O$.

Eine zur vollständigen Lösung des Galleïns nicht hinreichende Menge von Kali- oder Natronlauge liefert eine rothe, überschüssiges Alkali eine blaue Lösung. Kohlensaures Alkali löst das Galleïn mit rother, Ammoniak mit violetter Farbe. Baryt- und Kalkwasser lösen das Galleïn mit violetter Farbe. Versetzt man eine gesättigte alkalische Lösung des Galleïns mit Alaunlösung, so fällt ein schön rothvioletter Lack aus.

Anwendung. Mit Thonerde oder Eisenoxyd gebeiztes Zeug wird von Galleïn ähnlich wie von Rothholz gefärbt, nur ist die Nüance bläulicher und mehr der des Blauholzes ähnlich. Galleïn färbt Baumwolle und Wolle, wenn sie mit Chromoxyd präparirt sind, röthlichviolett. Das Färben der gebeizten Waare geschieht wie beim Alizarin (s. u.) unter allmählicher Steigerung der Temperatur. Nach dem Färben wird durch ein heisses Seifenbad avivirt. Die Echtheit der Färbungen kommt den mit Alizarin und Indigo erhaltenen gleich. Auf Wolle gedruckt giebt das Galleïn die Färbung des Orseilleextrakts, aber etwas weniger blau.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik empfiehlt zum Aufdruck von Galleïn auf Baumwolle folgende Druckfarbe:

300 g	Galleïn 10 Proc.,
50 ccm	Essigsaures Chrom von 20° B.
650 g	Gummi-Verdickung.
1000.	

Gut trocknen, 1 Stunde bei 1 Atmosphäre dämpfen, waschen und $^1/_4$ Stunde bei 50° C. mit 3 g Marseiller Seife per Liter Wasser seifen.

Zum Aufdruck auf Wolle empfiehlt dieselbe Fabrik eine aus 300 g Galleïnpaste, 30 g essigsaurem Chrom von 20° B. und 670 g Stärkeverdickung bestehende Farbe.

Zum Färben von Wolle [1]) wird letztere zunächst mit einer zweiprocentigen Lösung von doppeltchromsaurem Kali angesotten. Man lässt dann die Wolle zwei bis drei Stunden in dem Beizbade liegen, wäscht und färbt aus, indem man langsam bis zum Kochen steigt und circa eine Stunde kochen lässt.

---

[1]) A. Kertész, die Anilinfarbstoffe, S. 121.

Coeruleïn [B], [By], [M]: $C_{20}H_8O_6 = C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} C - C_6HOH - O \\ \| \; / \quad \rangle O \quad | \\ O \\ C - C_6H_2 - - O \\ | \quad | \\ \;\; - O \end{array} \right.$.

Dieser Farbstoff, welcher auch unter den Bezeichnungen Alizaringrün und Anthracengrün in den Handel kommt, wurde 1871 von Ad. Baeyer[1]) durch Erhitzen von Galleïn mit der zwanzigfachen Menge koncentrirter Schwefelsäure auf 195 bis 200° durch Eingiessen in Wasser und Auswaschen zuerst dargestellt. Später untersuchte ihn K. Buchka[2]) genauer und machte es sehr wahrscheinlich, dass er ein Derivat des Phenylanthracens ist.

Dieses ergiebt sich aus folgenden Betrachtungen:

Aus Triphenylmethan-o-karbonsäure und deren Derivaten lässt sich nach Baeyer[3]) durch Wasserentziehung eine Anzahl von Abkömmlingen des Phenylanthracens darstellen. Als Wasser entziehendes Mittel dient dabei koncentrirte Schwefelsäure. Lässt man letztere z. B. auf Triphenylmethan-o-karbonsäure selbst einwirken, so entsteht das Phenylanthranol:

$$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]\overset{H \;\; C_6H_5}{\overset{\diagdown\diagup}{C}}.C_6H_5 \\ \\ [2]CO.OH \end{array} \right. = H_2O + C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]C(C_6H_5)[1] \\ \quad | \\ [2]C(OH) \;\; [2] \end{array} \right\} C_6H_4.$$

(Triphenylmethan-o-karbonsäure) (Phenylanthranol)

In ganz analoger Weise wird die aus Phenolphtaleïn darstellbare Dioxytriphenylmethan-o-karbonsäure (Phenolphtalin) durch Schwefelsäure in das entsprechende Anthracenderivat, das Dioxyphenylanthranol (Phenolphtalidin), umgewandelt:

$$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]\overset{H \;\; C_6H_4.OH}{\overset{\diagdown\diagup}{C}}.C_6H_4.OH \\ \\ [2]CO.OH \end{array} \right. = H_2O + C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]C(C_6H_4.OH)[1] \\ \quad | \\ [2]C(OH) \qquad [2] \end{array} \right\} C_6H_3.OH.$$

(Phenolphtalin) (Phenolphtalidin)

Werden die so gebildeten Phenylderivate des Anthranols mit Oxydationsmitteln behandelt, so gehen sie in die entsprechenden Derivate des Phenyloxanthranols über:

[1]) Ber. (1871) 4, 565, 663. — [2]) Ann. (1881) 209, 272; Ber. (1881) 14, 1329. — [3]) Ann. (1880) 202, 45; (1881) 209, 258.

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C(C_6H_5)[1]\\ |\\ [2]C(OH)\quad[2]\end{matrix}\right\}C_6H_4 + O = C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\quad C_6H_5\\ \diagdown\diagup\\ [1]C\quad[1]\\ \\ [2]CO[2]\end{matrix}\right\}C_6H_4 \;.$$

(Phenylanthranol) (Phenyloxanthranol)

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C(C_6H_4.OH)[1]\\ |\\ [2]C(OH)\quad[2]\end{matrix}\right\}C_6H_3.OH + = O\,C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\quad C_6H_4.OH\\ \diagdown\diagup\\ [1]C\quad[1]\\ \\ [2]CO[2]\end{matrix}\right\}C_6H_3.OH.$$

(Phenolphtalidin) (Phenolphtalideïn)

Auf ganz analoge Weise, wie das Phenolphtalidin aus Phenolphtalin entsteht, wird das Coerulin aus Gallin durch koncentrirte kalte Schwefelsäure gebildet:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}H\quad C_6H_2(OH)_2\diagdown\\ \diagdown\diagup\qquad\qquad\quad >O\\ [1]C-C_6H_2(OH)_2\diagup\\ \\ [2]CO.OH\end{matrix}\right. = H_2O + C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C\quad[1]\\ |\\ [2]C(OH)[2]\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\ulcorner C_6H_2(OH)_2\diagdown\\ \qquad\qquad >O.\\ C_6H\,(OH)_2\diagup\end{matrix}$$

(Gallin) (Coerulin)

Das Coerulin[1]): $C_{20}H_{12}O_6$, entsteht beim Auflösen von Gallin in kalter, koncentrirter Schwefelsäure und wird aus dieser Lösung auf Zusatz von Wasser in braunrothen Flocken abgeschieden. Besser wird es durch Reduktion von Coeruleïn mit Zinkstaub und Ammoniak dargestellt. Wird das Reaktionsprodukt angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, so geht das Coerulin mit gelbgrüner Fluorescenz in die ätherische Lösung und wird durch Verdunsten des Aethers als ein rother, in Alkohol, Aether und Eisessig mit gelbgrüner Farbe leicht löslicher Körper erhalten. Von koncentrirter Schwefelsäure wird es, ohne verändert zu werden, mit rother Farbe gelöst. Es oxydirt sich leicht an der Luft zu Coeruleïn.

Der Tetraacetyläther des Coerulins: $C_{20}H_8O_2(O.C_2H_3O)_4$, wird durch Erhitzen von Coeruleïn mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub erhalten und krystallisirt aus Eisessig in gelben Blättchen oder Nadeln, die bei 256° schmelzen. Durch gelinde Oxydationsmittel geht er in Triacetylcoeruleïn über.

Durch Oxydation des Coerulins entsteht das Coeruleïn. Das letztere wird auch erhalten, wenn das Galleïn direkt mit koncentrirter Schwefelsäure erhitzt wird. Es enthält daher ebenso wie das Galleïn eine Chinongruppe, und wenn es dem Phenolphtalideïn im Uebrigen analog konstituirt wäre, so müsste ihm die Formel:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(OH)\\ \\ CO\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\ulcorner C_6H_2(OH)\diagdown\!\!-\!\!-O\\ \qquad\qquad >O\;|\\ C_6H\,(OH)\diagup\!\!-\!\!-O,\end{matrix}$$

[1]) A. Baeyer, Ber. (1871) 4, 557; Buchka, Ann. (1881) 209, 274.

zukommen, und bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid müsste es unter Reduktion der Chinongruppe einen Tetraacetyläther liefern. Es giebt jedoch hierbei einen roth gefärbten Triacetyläther, welcher durch schweflige Säure zu einer farblosen Verbindung reducirt wird. Da nun dieser Triacetyläther auch durch Oxydation des Tetraacetylcoerulins:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad -C_6H_2(O.C_2H_3O)_2\diagdown \\ C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]C \qquad [1]\\ \quad |\\ [2]C(OH)[2]\end{array}\right\}C_6H\,(O.C_2H_3O)_2\diagup\!\!\!\!\!\;\; O \;, \end{array}$$

gebildet wird, so ergiebt sich, dass ihm aller Wahrscheinlichkeit nach die Konstitution:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad O \\ \qquad\qquad |\!\!> \quad C_6H_2(O.C_2H_3O)\diagdown \\ C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]C \quad [1]\\ \\ [2]CO[2]\end{array}\right\}C_6H(O.C_2H_3O)_2\diagup\; O \;, \end{array}$$

zukommt. Hieraus würde dann für das Coeruleïn selbst die folgende, der Rosolsäure ähnliche Formel:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad O \\ \qquad\qquad |\!\!>C_6H_2 \qquad\qquad ——O \\ C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]C \quad [1]\\ \\ [2]CO[2]\end{array}\right\}C_6H(OH)\!\!>\!\! O\;|\; O, \end{array}$$

gelten.

Das Coeruleïn kommt entweder als solches oder mit Natriumdisulfit verbunden als Coeruleïn S in den Handel.

Das Coeruleïn bildet eine schwarze, in Wasser, Alkohol oder Aether unlösliche Paste von 10 bis 20 Proc. Trockengehalt; in Essigsäure ist es leichter mit grüner Farbe löslich, in heissem Anilin löst es sich leicht mit blauer Farbe. Von Alkalien wird es mit grüner Farbe gelöst.

Wird das Coeruleïn bei hoher Temperatur mit salzsaurem Anilin behandelt, so entweicht Salzsäure und es entsteht [nach Prud'homme[1])] nach dem Auswaschen der Schmelze mit kochendem Wasser und Ausziehen mit Alkohol ein goldgelber, grün fluorescirender Farbstoff, welcher mit zweifach schwefligsaurem Salz und Ammoniak ein Blau giebt, Eisenbeize blaugrün und Aluminiumbeize blau färbt. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht das Coeruleïn in den Triacetyläther: $C_{20}H_7O_3(OC_2H_3O)_3$, über, welcher auch durch Oxydation des Tetraacetylcoerulins gebildet wird. Beim Erhitzen

---

[1]) Sitzungsberichte der Société industrielle de Mulhouse 1880, 435; Chem. Ind. (1881) 4, 86.

mit Zinkstaub entsteht Phenylanthracen. Durch Chlorkalk wird es rasch entfärbt.

Coeruleïn S [B], [By], [M]:

$$C_{20}H_{10}O_{12}S_2Na_2 = C_{20}H_8O_6 + 2\,NaHSO_3.$$

Coeruleïn verbindet sich nach L. Durand (1878) mit Natriumdisulfit zu einer in Wasser löslichen Verbindung. Dieselbe wurde früher erst bei der Darstellung der Druckmasse hergestellt.

Seit längerer Zeit wird jedoch das lösliche Coeruleïn bereits in den Farbenfabriken hergestellt und als Coeruleïn S, Anthracengrün oder Alizaringrün in den Handel gebracht.

Es bildet ein schwarzes Pulver oder eine Paste. In Wasser ist es wenig in der Kälte, leichter beim Kochen mit schmutzig grünbrauner Farbe löslich. Beim Erwärmen mit Salzsäure entweicht schweflige Säure. Natronlauge ruft in der wässerigen Lösung eine olivengrüne Fällung hervor. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit dunkelbrauner Farbe; beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein schwarzer Niederschlag.

Anwendung von Coeruleïn und Coeruleïn S. Wie bereits oben erwähnt wurde, kommt das Coeruleïn in zwei Formen in den Handel, und zwar entweder als unlösliches Coeruleïn, als schwarze Paste von 10 bis 20 Proc. Trockengehalt, oder als lösliches Coeruleïn S, in Pulver- oder Pastenform. Es wird namentlich in der Zeugdruckerei zur Hervorbringung echter, olivengrüner Nüancen angewendet. Früher diente es besonders in der Baumwollendruckerei; für Wolle wurde es 1880 von der Badischen Anilin- und Sodafabrik empfohlen.

I. Auf Baumwolle.

Nach Hummel-Knecht[1]) kann man das unlösliche Coeruleïn mit einer Mischung von Ammoniak und Zinkstaub in Coerulin umwandeln und letzteres wie eine Indigoküpe zum Grünfärben benutzen.

Bei Anwendung des löslichen Coeruleïns muss die Baumwolle zuerst mit Thonerde-, Chrom-, Eisen- oder Zinnbeizen gebeizt werden und wird dann in der Lösung des Farbstoffs ausgefärbt. Dabei muss man darauf achten, dass man mit dem Färben bei niedriger Temperatur beginnt und diese allmählich bis auf 100° steigert. Während des Färbeprocesses entwickelt sich schweflige Säure und die Flüssigkeit wird grün und alkalisch.

---

[1]) Färberei und Bleicherei S. 284.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik empfiehlt folgende Vorschrift zum Färben von Coeruleïn S (Paste) auf für Türkischroth präparirte Baumwolle.

Die Baumwolle wird wie für Türkischroth geölt und gebeizt, dagegen nicht abgekreidet.

Dem Färbebad wird das Coeruleïn S i/Tg nebst der gleichen Menge Türkischrothöl F (auf den Farbstoff bezogen) zugesetzt, dasselbe dann langsam in einer Stunde zum Kochen erhitzt und eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gehalten, darauf in einer Lösung von 3 g Marseiller Seife in 1 Liter Wasser $^{1}/_{4}$ Stunde gekocht, ausgewaschen und getrocknet.

Zum Aufdruck von Coeruleïn i/Tg, Coeruleïn S i/Tg und Coeruleïn S auf Baumwolle werden von der Badischen Anilin- und Sodafabrik folgende Vorschriften empfohlen:

Die zu bedruckende Waare wird mit einer Lösung von

50 g Türkischrothöl F,
8 „ Krystallsoda,
1000 „ Wasser

präparirt und gut getrocknet.

Als Verdickung verwendet man:

1) Stärkeverdickung.

3 kg Weizenstärke,
5 „ Traganth 60 : 1000
1,5 „ Olivenöl
20 Liter Wasser.

2) Gummiverdickung.

1 kg Gummi arabicum,
1 Liter Wasser.

1. Coeruleïn i/Tg.

Das Coeruleïn i/Tg wird vor dem Aufdrucken 2 bis 3 Tage oder länger mit Natriumbisulfit stehen gelassen, um es möglichst vollständig in die lösliche Coeruleïnnatriumbisulfitverbindung überzuführen. Man erkennt die vollständige Umwandlung an der grünen, nicht mehr schwarzen Farbe des Teiges.

Ansatz.

4 kg Coeruleïn von 20 Proc.,
1 „ Natriumbisulfit 38 bis 40° B.

oder

6 „ Coeruleïn I.,
1 „ Natriumbisulfit von 38 bis 40° B.

Druckfarbe.

a) für dunklere Nüancen:

200 g Coeruleïn 20 Proc. Ansatz,
32 ccm essigsaures Chrom von 20° B.,
768 g Stärkeverdickung,
1000 g

oder

280 g Coeruleïn I. Ansatz,
32 ccm essigsaures Chrom von 20° B.,
688 g Stärkeverdickung,
1000 g.

b) für hellere Nüancen:

100 g Coeruleïn 20 Proc. Ansatz,
16 ccm essigsaures Chrom von 20° B.,
884 g Gummiverdickung,
1000 g

oder

140 g Coeruleïn I. Ansatz,
16 ccm essigsaures Chrom von 20° B.,
844 g Gummiverdickung,
1000 g.

Trocknen, zwei Stunden bei $^1/_2$ Atmosphäre dämpfen, waschen und seifen.

2. Coeruleïn S i/Tg.

Das Coeruleïn S i/Tg ist der fertige Coeruleïn-Ansatz und wird sofort, ohne vorherige Behandlung mit Bisulfit, zum Druck angewandt.

Druckfarbe.

a) für dunklere Nüancen:

200 g Coeruleïn S i/Tg,
32 ccm essigsaures Chrom von 20° B.,
768 g Stärkeverdickung,
1000 g.

b) für hellere Nüancen:

100 g Coeruleïn S i/Tg,
16 ccm essigsaures Chrom von 20° B.,
884 g Gummiverdickung,
1000 g.

Trocknen, zwei Stunden bei $^1/_2$ Atmosphäre dämpfen, waschen und seifen.

3. Coeruleïn S.

Das Coeruleïn S i/P wird vor dem Zugeben der Verdickung mit Wasser angerührt und so in Lösung gebracht.

Druckfarbe.

a) für dunklere Nüancen:

50 g	Coeruleïn S, angerührt mit
150 „	Wasser,
32 ccm	essigsaures Chrom von 20° B.,
768 g	Stärkeverdickung,
1000 g.	

b) für hellere Nüancen:

25 g	Coeruleïn S, angerührt mit
75 ccm	Wasser,
16 „	essigsaures Chrom von 20° B.,
884 g	Gummiverdickung,
1000 g.	

Trocknen, zwei Stunden bei $^1/_2$ Atmosphäre dämpfen, waschen und seifen.

II. Auf Wolle.

Um Wolle mit Coeruleïn zu färben, wird dieselbe zunächst mit 2 Proc. Kaliumdichromat gebeizt. Zu diesem Zwecke kocht man sie im Chromatbade tüchtig an, nimmt sie dann aus dem Bade heraus und lässt sie kalt werden. Sie wird sodann in einem besonderen Bade mit Coeruleïn S ausgefärbt. Es ist vortheilhaft, Weinstein, Weinsäure oder Oxalsäure zu dem Beizbade zu geben. (Vergl. Färben von Wolle mit Alizarinblau.)

Mit 2 Proc. Coeruleïn S erhält man ein helles Salbeigrün, mit 5 Proc. ein mittleres Olivengrün, mit 10 Proc. ein sehr dunkles Grün, beinahe Schwarz.

Zum Aufdruck auf Wolle empfiehlt die Badische Anilin- und Sodafabrik folgende Vorschrift:

100 g	Coeruleïn S i/Tg, angerührt mit
100 „	Wasser,
30 „	Oxalsäure, gelöst in
50 „	Wasser,
40 „	essigsaures Chrom von 20° B.,
50 „	Glycerin,
630 „	Stärkeverdickung,
1000 g.	

Chinaldinphtaleïne.

Wird das aus Aldehyd und Anilin dargestellte Chinaldin: $C_9H_6N.CH_3$, mit Chlorzink und Phtalsäureanhydrid erhitzt, so bildet sich nach E. Jacobsen und C. L. Reimer[1]) unter Abspaltung von Wasser Chinaldylenphtalid oder Chinophtalon:

$$C_9H_6N.CH_3 + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle O = H_2O + C\left\langle\begin{matrix}CH.C_9H_6N\\ \\ C_6H_4.CO.O\end{matrix}\right. .$$

Das Chinophtalon wurde bereits im Jahre 1882 von E. Jacobsen entdeckt und durch Behandlung mit Schwefelsäure in eine Sulfosäure umgewandelt, welche sich als ein schön gelber, echter Farbstoff erwies.

Der Entdecker liess sich das Verfahren zur Herstellung von gelben Farbstoffen aus Phtalsäureanhydrid und Chinaldin resp. analogen Basen durch Patente schützen. Die beiden deutschen Patente [2]) lauten, wie folgt.

D. R.-P. Nr. 23188 vom 4. November 1882. — Dr. Emil Jacobsen. — Verfahren zur Darstellung gelber Farbstoffe aus Pyridin- und Chinolinbasen.

Beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Pyridin- oder Chinolinbasen bilden sich Kondensationsprodukte, welche in der Regel gelb gefärbt sind und tinktorielle Eigenschaften besitzen. Zu den Basen, welche gelbe Phtalsäurederivate liefern, gehören Pyridin, Picolin, ferner die höheren Pyridinbasen des Steinkohlentheers, welche zwischen 130 bis 230° C. sieden, und die Chinolinbasen des Steinkohlentheers vom Siedepunkt 230 bis 310° C. Auch das von O. Doebner und W. v. Miller entdeckte Chinaldin sowie die Homologen desselben, welche man durch Behandlung von Toluidin, bezw. Xylidin mit Paraldehyd und wasserentziehenden Mitteln erhält, sowie die auf analogem Wege aus Naphtylamin dargestellte Chinolinbase (Naphtochinaldin) geben mit Phtalsäureanhydrid gelbe Farbstoffe.

Zur Darstellung der Farbstoffe wird am besten 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit 2 Mol. der betreffenden Pyridin- oder Chinolinbase und 1 Mol.

[1]) Ber. (1883) 16, 297, 1082; vergl. Ber. (1883) 16, 513, 878, 2602. — [2]) Dieselben sind an die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation übertragen.

Chlorzink erhitzt. Bei den Steinkohlentheerbasen genügt hierzu eine Temperatur von 200°, während beim Chinaldin und seinen Homologen eine stärkere Erhitzung (bis ca. 250°) erforderlich ist. Nach fünf bis sechs Stunden ist die Reaktion beendet. Man trennt dann den gebildeten Farbstoff von dem Chlorzink und der nicht in Reaktion getretenen Base und Phtalsäure durch Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser oder auch durch Auflösen der Schmelze in koncentrirter Schwefelsäure und Eingiessen der Lösung in Wasser. Die in Wasser unlöslichen Farbstoffe werden darauf durch Krystallisation aus siedendem Eisessig gereinigt.

Um diese Farbstoffe in eine lösliche, zu Färbezwecken geeignete Form zu bringen, führt man sie in Sulfoverbindungen über. Dies geschieht am besten durch Auflösen derselben in Chlorsulfonsäure, Erhitzen auf 100°, Verdünnen der Lösung mit Wasser, Neutralisiren mit Soda oder Kalk und Ausfällen des sulfosauren Salzes durch Kochsalz. Die sulfosauren Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich und färben Wolle und Seide ohne Beize. Die Färbungen widerstehen dem Licht im Allgemeinen sehr gut. Besonders schön und echt ist der aus dem Leukolin, d. h. dem um 235° C. siedenden Theile des basischen Steinkohlentheeröles, erhaltene Farbstoff, welcher eine rein gelbe, der Pikrinsäure ähnliche Nüance besitzt.

Anstatt in der oben beschriebenen Weise zu verfahren, kann man auch die Chlorzinkdoppelsalze oder andere Salze der Chinolin- und Pyridinbasen mit Phtalsäureanhydrid erhitzen oder die Sulfosäuren der Basen mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink zusammenschmelzen. Letztere Methode liefert direkt lösliche Farbstoffe, aber anscheinend in weniger guter Ausbeute als die zuerst beschriebene.

Bei allen bisher beschriebenen Processen kann das Phtalsäureanhydrid ersetzt werden durch Nitrophtalsäure, sowie durch Phtalimid. Die mit diesen Verbindungen dargestellten Farbstoffe sind in ihrer Nüance den entsprechenden mit Phtalsäureanhydrid erhaltenen sehr ähnlich.

Patentansprüche: 1. Die Darstellung von gelben Farbstoffen durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid, Phtalimid oder Nitrophtalsäure auf die oben bezeichneten Pyridin- oder Chinolinbasen.

2. Die Ueberführung der so erhaltenen Farbstoffe in Sulfoverbindungen behufs Anwendung derselben in der Färberei.

D. R.-P. Nr. 25144 vom 18. April 1883. Zusatz zum Patent Nr. 23188. — Dr. Emil Jacobsen. — Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung gelber Farbstoffe aus Pyridin- und Chinolinbasen.

Bei der Darstellung gelber Farbstoffe nach dem Hauptpatent kann das Phtalsäureanhydrid durch gechlorte Phtalsäuren, beziehungsweise deren Anhydride ersetzt werden.

Der aus dem bei 235 bis 240° siedenden Antheil der Steinkohlentheerbasen durch Behandlung mit Phtalsäure erhaltene gelbe Farbstoff ist in Eigenschaften und Zusammensetzung identisch mit dem aus Chinaldin und Phtalsäure entstehenden Farbstoff. Man erhält denselben Farbstoff auch aus dem durch Reduktion von Orthonitrobenzylidenaceton darstellbaren Methylchinolin (D. R.-P. Nr. 22138, Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst), welches demnach identisch mit Chinaldin ist.

Die zwischen 240 und 310° siedenden Steinkohlentheerbasen, welche, wie im Hauptpatent angegeben, ebenfalls mit Phtalsäureanhydrid etc. gelbe Farbstoffe liefern, scheinen dem Chinaldin homologe Verbindungen zu enthalten.

Gelbe Farbstoffe werden auch erhalten, wenn man Kumidin durch Behandlung mit Aldehyd und Salzsäure nach dem Verfahren von O. Doebner und W. v. Miller (D. R.-P. Nr. 24317, Chem. Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering, in Berlin) in Kumochinaldin (Trimethylchinaldin) verwandelt und letzteres mit Phtalsäureanhydrid, Phtalimid, Nitrophtalsäure oder gechlorten Phtalsäuren erhitzt.

Reines Chinolin, sowohl das aus Theer, wie das synthetisch dargestellte, liefert mit Phtalsäure keinen gelben Farbstoff; dagegen erhält man gelbe Farben, wenn man das Chinolin auf bekannte Weise methylirt, äthylirt, amylirt etc. und die dabei entstandenen Produkte mit Phtalsäureanhydrid oder substituirten Phtalsäuren behandelt. Ganz analog dem Chinolin verhalten sich in letzterer Beziehung seine im Benzolkern substituirten Homologen, welche durch Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf Toluidin und Xylidin entstehen.

Patentansprüche: 1. Die Ersetzung des Chinaldins bei dem im Hauptpatent beschriebenen Verfahren durch das aus Kumidin zu erhaltende Trimethylchinaldin.

2. Die Ersetzung des Phtalsäureanhydrids bei der Darstellung gelber Farbstoffe aus Pyridin- und Chinolinbasen durch gechlorte Phtalsäuren.

Charakteristisch ist die Thatsache, dass nach Publikation der ersten Arbeit von Jacobsen und Reimer, in welcher dem Chinophtalon die an Anthrachinon erinnernde Formel:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_{10}H_7N,$$

gegeben wurde, von W. Majert sofort ein Patent auf ein Verfahren zur Darstellung von gelben Farbstoffen aus Anthrachinon durch Ueberführung desselben in Chinolinderivate angemeldet wurde. Dieses Patent wurde auch unter der Nr. 26197 vom 24. Juli 1883 ab ertheilt. Es genügt, hier die Patentansprüche anzuführen, welche lauten:

1. Darstellung von Farbstoffen aus den Nitro- und Amidoderivaten des Anthrachinons und Methylanthrachinons durch Einwirkung von Glycerin, Acetaldehyd, Krotonaldehyd oder Aethylidenchlorid (-bromid) und Mineralsäuren, eventuell bei Gegenwart von aromatischen Nitrokörpern, auf die Nitro-, beziehungsweise Amidoderivate des Anthrachinons oder Methylanthrachinons.

2. Ueberführung dieser Farbstoffe in wasserlösliche Verbindungen durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure, Schwefelsäurechlorhydrin, koncentrirter Schwefelsäure und Metaphosphorsäure oder Aethionsäureanhydrid auf die in Wasser unlöslichen Verbindungen.

3. Darstellung der wasserlöslichen Verbindungen der Farbstoffe durch Einwirkung von Glycerin, Acetaldehyd, Krotonaldehyd oder Aethylidenchlorid (-bromid) und Mineralsäuren, eventuell bei Gegenwart von Sauerstoff abgeben-

den aromatischen Nitrokörpern, auf die Sulfosäuren der Nitro- oder Amidoderivate des Anthrachinons oder Methylanthrachinons.

In der Patentbeschreibung ist angegeben, dass sich aus den Nitro- und Amidoderivaten des Anthrachinons, analog wie aus Nitrobenzol und Anilin, Chinolinderivate erhalten lassen, welche ausgezeichnete gelbe Farbstoffe sind. Die Konstitution des Anthrachinonchinaldins wird durch die Formel:

$$C_6H_4\begin{Bmatrix}CO\\CO\end{Bmatrix}C_{10}H_7N$$

erläutert.

Nach Publikation der zweiten Arbeit von Jacobsen und Reimer, nach welcher die Methylgruppe des Chinaldins bei der Kondensation in Reaktion tritt, wurde das Patent 26197 fallen gelassen.

Von den Chinaldinphtaleïnen werden im Grossen das aus Phtalsäureanhydrid und Chinaldin (aus Anilin) entstehende Chinophtalon und das Natronsalz der daraus erhaltenen Sulfosäuren dargestellt.

Ersteres wird von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation und von der Badischen Anilin- und Sodafabrik als *Chinolingelb spritlöslich*, letzteres als *Chinolingelb* in den Handel gebracht.

Chinolingelb, spritlöslich [A], [B]:

$$C_{18}H_{11}NO_2 = C\begin{cases}\!=CH-C_9H_6N\\ -C_6H_4-CO-O\end{cases}$$

(Das O am Ende ist mit dem C verbunden.)

Darstellung. 10 Thle. Chinaldin, 12 Thle. Phtalsäureanhydrid und 2 Thle. festes Chlorzink werden bei 200 bis 210° unter Umrühren verschmolzen. Die Schmelze wird in Wasser gegossen und mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Dabei gehen Chlorzink, Phtalsäure und unangegriffene Basen in Lösung, während das Chinophtalon zurückbleibt. Letzteres wird abfiltrirt, zerrieben und getrocknet.

Das spritlösliche Chinolingelb oder Chinophtalon bildet ein gelbes, in Wasser unlösliches Pulver. In kochendem Alkohol ist es schwer löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in gelben, bei 237° schmelzenden Nadeln. In Chloroform ist es leicht löslich und giebt in dieser Lösung mit Brom ein weisses Additionsprodukt, welches sich in alkoholischer Lösung, besonders bei Gegenwart von Ammoniak, in das Gelb wieder umwandelt. In alkoholischer Lösung verhält sich das Chinophtalon wie eine schwache Säure, indem es nämlich mit Aetzkali ein gelbrothes Salz liefert, welches durch Wasser wieder zerlegt wird. Koncentrirte Schwefelsäure löst das Chinophtalon mit gelber Farbe ohne Veränderung auf. Rauchende Schwefelsäure führt es leicht in Sulfosäuren über, von denen die Monosulfosäure schwer, die Disulfosäure leicht löslich ist. Durch

Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak geht es in Chinophtalin (s. u.) über.

Anwendung. Das Chinophtalon dient fast ausschliesslich zur Herstellung von Chinolingelb; in beschränktem Maassstabe wird es auch für Spritlacke, zum Wachsfärben etc. benutzt.

Chinophtalin: $C_{18}H_{12}N_2O = C\begin{cases} CH.C_9H_6N \\ C_6H_4—C(NH)—O \end{cases}$ (Ring zwischen C und O).

Dieser Körper wird nach dem Patent Nr. 27785 der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning[1]) durch Erhitzen von Chinophtalon mit Ammoniak erhalten.

Darstellung. Chinophtalon wird mit einem Ueberschuss von alkoholischem Ammoniak 40 Stunden lang auf 200° erhitzt. Von dem Produkte wird Alkohol und Ammoniak abdestillirt und der Rückstand in der Wärme mit verdünnten Mineralsäuren behandelt. Es lösen sich Salze des Chinophtalins, während unverändertes Chinophtalon zurückbleibt. Die Salze des Chinophtalins werden durch Krystallisation gereinigt.

Das Chinophtalin liefert mit Mineralsäuren hochgelbe, in Wasser lösliche Salze, deren Lösungen grün fluoresciren.

Chinolingelb [A], [B]:

$$C_{18}H_9NO_8S_2Na_2 = C\begin{cases} CH—C_9H_4N(SO_3Na)_2 \\ C_6H_4—CO—O \end{cases}.$$

Das wasserlösliche Chinolingelb besteht aus dem Gemenge der Natronsalze der Chinophtalondisulfosäure und der Chinophtalonmonosulfosäure.

Darstellung. 1 Thl. Chinophtalon wird in 3 bis 3,5 Thle. rauchende Schwefelsäure unter Umrühren eingetragen, wobei es leicht in Sulfosäuren übergeht. Letztere werden, um sie von der überschüssigen Schwefelsäure zu befreien, zuerst in das Kalksalz und sodann in das Natronsalz (Chinolingelb) übergeführt.

---

[1]) Das vom 30. November 1883 datirende Patent, betitelt:

Verfahren zur Darstellung von gelben Farbstoffen mit basischen Eigenschaften durch Einwirkung von Ammoniak oder Aminbasen auf Chinophtalon, dessen Homologe und Substitutionsprodukte,

hat folgenden Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung gelber Farbstoffe mit basischen Eigenschaften, darin bestehend, dass Chinophtalon, dessen Homologe (wie Methylchinophtalon aus Methylchinaldin) oder dessen Substitutionsprodukte (wie Chlorchinophtalon aus Chlorphtalsäure) mit Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Aethylamin, Diäthylamin oder Triäthylamin bei höheren Temperaturen behandelt werden.

Der Farbstoff bildet ein gelbes, in Wasser leicht mit gelber Farbe lösliches Pulver; die wässerige Lösung wird durch Salzsäure etwas heller, durch Natronlauge etwas dunkler gefärbt. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelbrother Farbe; auf Zusatz von Wasser entsteht eine gelbe Lösung. Chlorbaryum erzeugt in den Lösungen des Chinolingelbs einen gelben Niederschlag der Barytsalze der beiden Sulfosäuren des Chinophtalons.

Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade echt grünlichgelb. Für Baumwolle, welche mit essigsaurer Thonerde gebeizt wird, ist er weniger geeignet.

Siebenunddreissigstes Kapitel.

Anthracenfarbstoffe. — Alizarin. — Alizarinorange. — Alizarinblau. — Alizarinblau S. — Alizarin WS. — Purpurin. — Anthracenbraun (Anthragallol). — Flavopurpurin. — Isopurpurin. — Alizarinschwarz. — Galloflavin.

8. Anthracenfarbstoffe.

Das Anthracen (Bd. I, S. 205) bildet das Ausgangsmaterial für eine grössere Anzahl von technisch hergestellten Farbstoffen, welche allgemein unter der Bezeichnung Alizarinfarbstoffe zusammengefasst werden. Dieselben gehören sämmtlich zu den Hydroxylderivaten des Anthrachinons.

Die ausser diesen in einigen Patenten beschriebenen Anthracenfarbstoffe besitzen keinen technischen Werth, sollen jedoch der Vollständigkeit wegen im Folgenden kurz angeführt werden.

Oxyanthrachinone.

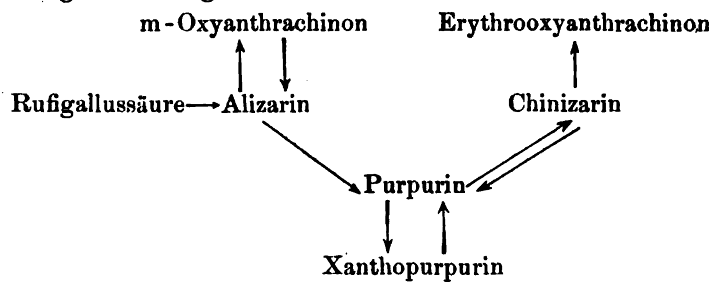
Eine Reihe von Oxyderivaten des Anthrachinons und Derivaten derselben wird fabrikmässig dargestellt, weil diese Substanzen in sehr ausgedehnter Weise als schöne und besonders echte Farbstoffe in der Kattunfärberei, Kattundruck und neuerdings auch in der Wollfärberei Verwendung finden.

Mehrere Oxyanthrachinone können aus Anthracen dargestellt werden. Andere bilden sich durch Kondensation von Oxybenzoësäuren oder von Phtalsäureanhydrid mit Hydroxylderivaten des Benzols. Sehr bemerkenswerth ist das Vorkommen einiger und zwar sehr wichtiger Oxyanthrachinone in Form von Glycosiden in mehreren Pflanzen, z. B. in der Krappwurzel, im Rhabarber etc. In der folgenden Tabelle (S. 578) sind die bisher nach den ge-

Ausgangsmaterial	(OH)	$(OH)_2$	$(OH)_3$	$(OH)_4$	$(OH)_6$	$\{(OH)_x \atop CH_3$	$\{(OH)_x \atop CO_2H$
Anthracen (resp. Methylanthracen) .	m-Oxyanthrachinon, Erythrooxyanthrachinon	Alizarin, Anthraflavinsäure, Isoanthraflavinsäure, Chrysazin, Anthrarufin	Flavopurpurin, Isopurpurin, Purpurin, Trioxyanthrachinon			Methylalizarin	Alizarinkarbonsäure
Oxybenzoësäuren	m-Oxyanthrachinon, Erythrooxyanthrachinon	Anthraflavinsäure, Metadioxyanthrachin, Anthrarufin, Xanthopurpurin	Anthragallol	Anthrachryson, Rufiopin, Oxyanthragallol	Rufigallussäure	Methylanthragallol	
Phtalsäure	m-Oxyanthrachinon, Erythrooxyanthrachinon	Alizarin, Chinizarin, Hystazarin,	Purpurin, Anthragallol			Methylerythrooxyanthrachinon, Methylchinizarin	
Krapp	o- und m-Oxyanthrachinon (indirekt)	Alizarin, Xanthopurpurin	Purpurin				Pseudopurpurin, Munjistin
Andere Pflanzen		(Fangulinsäure?) Chrysazin (indirekt)	Purpurin			Chrysophansäure, Emodin	Munjistin

nannten Bildungsweisen erhaltenen Oxyanthrachinone und entsprechenden Abkömmlinge des Methylanthracens [1]) zusammengestellt.

Einige Oxyanthrachinone lassen sich in einander überführen und zwar wird öfters 1. durch Oxydation eines Anthrachinons ein anderes, welches eine Hydroxylgruppe mehr enthält, gewonnen. So liefern m-Oxyanthrachinon und Erythrooxyanthrachinon Alizarin. Das letztere, ferner Xanthopurpurin und Chinizarin gehen durch Oxydation in Purpurin über; aus Isoanthraflavinsäure und Metadioxyanthrachinon entsteht Isopurpurin, aus Chrysazin und Anthrarufin Oxychrysazin. 2. Umgekehrt kann zuweilen ein Oxyanthrachinon in ein anderes verwandelt werden, welches eine Hydroxylgruppe weniger enthält. Diese Ueberführung kann entweder durch einfache Reduktion mit Natriumamalgam oder Zinnchlorür oder so bewerkstelligt werden, dass man durch Erhitzen des mehrere Hydroxylgruppen enthaltenden Körpers mit Ammoniak ein OH durch NH_2 ersetzt und das erhaltene Amid mit salpetriger Säure behandelt. Auf einem oder dem anderen Wege konnte Alizarin in m-Oxyanthrachinon, Purpurin in Xanthopurpurin oder Chinizarin, Rufigallussäure in Alizarin umgewandelt werden. Der Zusammenhang einiger wichtiger Oxyanthrachinone geht aus folgender Uebersicht hervor:



Die Oxyanthrachinone zerfallen in Bezug auf ihre färbende Eigenschaft in zwei getrennte Klassen, nämlich in solche, welche oxydische Beizen anfärben und in solche, welche derartige Beizen ungefärbt lassen.

Nur die ersteren können daher als Farbstoffe Anwendung finden. Nach den ausführlichen Untersuchungen von C. Liebermann und St. v. Kostanecki [2]) gehören zu der ersten Gruppe nur diejenigen Oxyanthrachinone, welche zwei und mehr Hydroxylgruppen besitzen und auch von diesen nur solche, bei welchen zwei Hydroxylgruppen dieselbe Stellung wie im Alizarin einnehmen.

---

[1]) Ueber Derivate des Dimethylanthracens vergl. Liebermann und v. Kostanecki, Ann. (1887) **240**, 276 u. ff. — [2]) Ann. (1887) **240**, 245; Ber. (1885) **18**, 2138, 2143; (1886) **19**, 329, 332, 751, 752, 755, 2327, 2333, 2337; (1887) **20**, 862, 867, 870.

Von den oxydischen Beizen bedient man sich in der Färberei mit Alizarinfarbstoffen vornehmlich der Thonerde, des Eisenoxyds, Zinnoxyds und des Chromoxyds. Das Färben geschieht gewöhnlich in der Weise, dass man die mit diesen Beizen imprägnirten oder an einigen Stellen bedruckten Zeuge in aus Wasser und den Alizarinfarbstoffen gebildete Emulsionen eintaucht und so lange darin verweilen lässt, bis die gewünschte Nüance erreicht ist. Zur Erzielung gleichmässiger Färbungen ist es erforderlich, dass die in Wasser unlöslichen Alizarinfarben in dem Wasser fein und gleichmässig vertheilt werden, zu welchem Zweck die Farbstoffe bereits als Pasten in den Handel gebracht werden.

Charakteristisch für die Alizarinfarbstoffe ist, dass sie mit den verschiedenen Metalloxyden verschieden gefärbte Salze (Lacke) hervorbringen.

Die Farbentöne der sich mit Thonerde und Eisenoxyd zu gefärbten unlöslichen Lacken verbindenden Oxyanthrachinone ergeben sich aus folgender Zusammenstellung.

Thonerde wird *roth* gefärbt von Alizarin, Purpurin, Isopurpurin, Oxychrysazin, Oxypurpurin, Rufiopin, Anthrachryson, Rufigallussäure, Bromalizarin, α-Amidoalizarin; *orange* von Flavopurpurin, Chloralizarin, Dichloralizarin, Dibromalizarin, α-, β- und γ-Nitroalizarin.

Eisen wird *violett* gefärbt von Alizarin, Purpurin (matt), Isopurpurin, Flavopurpurin, Oxychrysazin, Rufiopin, Rufigallussäure, Bromalizarin, α-Nitroalizarin, α-Amidoalizarin; *braun* von Anthrachryson, Dichloralizarin, Dibromalizarin, β-Nitroalizarin.

Weder Thonerde noch Eisen färben m-Oxyanthrachinon, Erythrooxyanthrachinon, Anthraflavinsäure, Isoanthraflavinsäure, Hystazarin, Chinizarin, Xanthopurpurin und Trioxyanthrachinon.

a) Monooxyanthrachinone.

1. m-Oxyanthrachinon: $C_{14}H_7(OH)O_2 = C_6H_4 \left\{\begin{matrix}[1]CO[1] \\ [2]CO[2]\end{matrix}\right\} C_6H_3[4]OH.$

Das m-Oxyanthrachinon (sogenannte gewöhnliche Oxyanthrachinon) wurde zuerst von Glaser und Caro als Nebenprodukt bei der Fabrikation des künstlichen Alizarins entdeckt und später genauer von Graebe und Liebermann[1]) untersucht. Bei der Alizarinfabrikation entsteht es durch Schmelzen der Anthrachinonmonosulfosäure mit Aetzkali oder Aetznatron bei niedriger Temperatur. Graebe und Liebermann erhielten es auch unter derselben Bedingung aus Monobromanthrachinon. Nach Baeyer und

[1]) Ann. (1871) **160**, 141; Liebermann, ibid. (1876) **183**, 151; Ber. (1871) **4**, 109; (1872) **5**, 868.

Caro[1]) wird es neben dem isomeren Erythrooxyanthrachinon durch Erhitzen von Phenol mit Phtalsäure und Schwefelsäure erhalten. An Stelle des Phenols können auch Anisol, Anissäure, Phenolsulfosäuren, Salicylsäure oder Para-oxybenzoësäure dienen. Von der isomeren Verbindung kann es durch verdünntes Ammoniak, Baryt- oder Kalkwasser, worin es leicht löslich ist, während das Erythrooxyanthrachinon davon nicht aufgenommen wird, getrennt werden. Es entsteht nach Liebermann und Troschke[2]) auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine heisse, alkoholische Lösung von Amidooxyanthrachinon (Alizarinimid) und nach Liebermann und O. Fischer[3]) durch Reduktion von Alizarin mit Zinnchlorür in alkalischer Lösung. In Krappextrakten ist es nicht enthalten.

Darstellung. 1. Man schmilzt 1 Thl. anthrachinonmonosulfosaures Natrium mit 2 bis 3 Thln. Aetznatron und 3 bis 4 Thln. Wasser bei möglichst niedriger Temperatur. Die gelbroth gewordene Schmelze wird in Wasser aufgelöst und mit Schwefelsäure versetzt, wobei das m-Oxyanthrachinon sich als ein gelber Niederschlag abscheidet. Letzterer wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder durch Sublimation gereinigt. 2. 1 Thl. anthrachinonmonosulfosaures Natrium wird mit 5 Thln. Natronlauge von 20 Proc. 5 bis 6 Stunden auf 160 bis 165° erhitzt (Ausbeute 40 Proc.). Um das m-Oxyanthrachinon von Alizarin zu trennen, kocht man das Rohprodukt mit kohlensaurem Kalk, kohlensaurem Baryt oder kohlensaurem Blei, filtrirt von den in Wasser fast unlöslichen Alizarinlacken ab und versetzt das Filtrat mit Salzsäure, resp. Salpetersäure. Das Gemenge von m-Oxyanthrachinon und Erythrooxyanthrachinon wird zur Trennung der beiden Substanzen zuerst mit verdünntem Ammoniak mehrmals ausgekocht und filtrirt, wodurch der grösste Theil des Erythrooxyanthrachinons zurückbleibt. Man versetzt die Lösung mit Salzsäure, kocht den erhaltenen gelben Niederschlag mehrmals mit kohlensaurem Baryt und viel Wasser aus und filtrirt. Beim Stehen an der Luft setzt sich noch etwas Erythrooxyanthrachinon ab. Die Lösung liefert mit Salzsäure versetzt einen gelben, voluminösen Niederschlag von m-Oxyanthrachinon.

Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heissem Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt aus Alkohol in einzelnen, rein schwefelgelben Nadeln oder Blättchen, die bei 323° (Claus und Willgerodt) oder 302° [Liebermann und Simon[4])] schmelzen. Von koncentrirter Schwefelsäure wird es in der Kälte mit braungelber Farbe, ohne Veränderung zu erleiden, gelöst. Diese Lösung zeigt keinen Absorptionsstreifen [Kundt[5])]. Von verdünnter Kalilauge oder Natronlauge, oder verdünntem Ammoniak wird das m-Oxyanthrachinon mit rothgelber Farbe aufgenommen, ebenso von Kalkwasser[6]) oder Barytwasser. Beim Kochen löst es kohlensauren Baryt und liefert ein Barytsalz: $(C_{14}H_7O_2.O)_2Ba + H_2O$, welches sich aus der heiss gesättigten wässerigen Lösung in gelben, mikroskopischen Nadeln abscheidet. Es färbt gebeizte Baumwolle, da seine Thonerde- und Eisensalze löslich sind, nicht. Durch Erhitzen mit Ammoniak wird es nicht verändert. Schmelzendes Kali führt es in Alizarin über. Rauchende Salpetersäure verwandelt es in das bei 268 bis 270° schmelzende Dinitro-m-oxyanthrachinon[7]). Durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak

---

[1]) Ann. (1874) 7, 969; vergl. Ann. (1880) 202, 135. — [2]) Ber. (1875) 8, 381. — [3]) Ibid. (1875) 8, 975. — [4]) Ber. (1875) 8, 531; (1881) 14, 464; Ann. (1882) 212, 25. — [5]) Ber. (1874) 7, 972. — [6]) Vergl. Reverdin, ibid. (1871) 4, 979. — [7]) Ibid. (1881) 14, 464.

geht es in Oxyanthranol[1]: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(OH)\\|\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_3(OH)$ (Schmelzp. 202 bis 206°), über. Durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht Anthrol: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH\\|\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_3.OH$. Die Acetylverbindung schmilzt bei 158°.

Oxyanthrachinonsulfosäuren.

Graebe und Liebermann[2]) und Perkin[3]) erwähnen eine Oxyanthrachinonsulfosäure, welche bei vorsichtigem Schmelzen von Anthrachinondisulfosäure mit Aetzkali oder Aetznatron entsteht. Diese Verbindung ist nach v. Perger wahrscheinlich eine Dioxyanthrachinonsulfosäure. v. Perger[4]) erhielt jedoch eine Oxyanthrachinonsulfosäure durch Erhitzen von m-Oxyanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure auf 120°. Sie ist ziemlich schwer in kaltem Wasser, leichter in Alkohol löslich und kann daraus in Krystallen erhalten werden.

2. Erythrooxyanthrachinon: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO[1]\\ [2]CO[2]\end{matrix}\right\}C_6H_3[3]OH$.

Dieser Körper, welchen man zum Unterschiede von sogenanntem gewöhnlichem oder m-Oxyanthrachinon auch als o-Oxyanthrachinon bezeichnen kann, entsteht neben der isomeren Verbindung durch Erhitzen von Phenol und Derivaten desselben mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure. Die Trennung der beiden Substanzen ist bei der Darstellung des m-Oxyanthrachinons bereits besprochen. Liebermann[5]) erhielt denselben Körper auch durch Oxydation des aus Chinizarin dargestellten Oxyhydroanthranols mit Braunstein und Schwefelsäure in essigsaurer Lösung. H. v. Pechmann[6]) stellte ihn durch Schmelzen von o-Bromanthrachinon (aus o-Brombenzoylbenzoësäure) mit Kalihydrat dar.

Das Erythrooxyanthrachinon ist in heissem Alkohol leichter löslich als in kaltem und krystallisirt daraus in zusammengewachsenen, pomeranzengelben Nadeln, welche bei 191° schmelzen. Es beginnt schon bei 150° in langen, rothgelben Nadeln zu sublimiren, welche dem in sehr feinen Nadeln sublimirenden Alizarin sehr ähnlich sehen. Beim schnellen Erhitzen im Reagensrohr verdichtet sich der Dampf in Oeltropfen. Von verdünnter Kalilauge wird es leicht mit rothgelber Farbe aufgenommen. In verdünntem Ammoniak ist es beinahe unlöslich, von koncentrirtem Ammoniak wird es mit röthlicher Farbe gelöst. Mit Barytwasser und Kalkwasser giebt es dunkelrothe, in Wasser beinahe unlösliche Lacke, welche durch Kohlensäure zersetzt werden. Es zersetzt kohlensauren Baryt nicht beim Kochen mit Wasser. Durch schmelzendes Kali geht es in Alizarin über. Verdünnte Salpetersäure oxydirt es zu Phtalsäure. Von koncentrirter Schwefelsäure wird es mit rothgelber Farbe aufgenommen. Diese Lösung zeigt charakteristische Absorptionsstreifen[7]). Die Acetylverbindung schmilzt bei 176 bis 179°.

---

[1]) Liebermann und Simon, Ber. (1881) 14, 1264; Ann. (1882) 212, 28. — [2]) Ibid. (1871) 160, 139. — [3]) Ibid. (1871) 158, 315. — [4]) Wagner's Jahresb. f. 1878, 1104. — [5]) Ber. (1877) 10, 611; (1878) 11, 1611; Ann. (1882) 212, 20. — [6]) Ber. (1879) 12, 2127. — [7]) Vergl. Kundt, Ber. (1874) 7, 972; v. Pechmann, Ber. (1879) 12, 2127.

b) Dioxyanthrachinone.

1. Alizarin: $C_{14}H_8O_4 = C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} [1]CO[1] \\ [2]CO[2] \end{matrix} \right\} C_6H_2 \left\{ \begin{matrix} [6]OH \\ [5]OH \end{matrix} \right.$.

Geschichte[1]). Das Alizarin ist ein Farbstoff, welcher mit Beizen schöne und echte rothe, violette, braune und schwarze Farben erzeugt. Es konnte früher nur aus dem Krapp und den daraus darstellbaren Präparaten gewonnen werden. Seit dem Jahre 1868 wird es jedoch in jährlich steigendem Maasse künstlich aus dem Anthracen des Steinkohlentheers im Grossen bereitet. Die letzte Industrie hat nun zwar die Gewinnung des Krapps in sehr erheblichem Maasse zurückgedrängt, jedoch noch nicht vollständig unterdrückt. Aus diesem Grunde und aus allgemeinerem Interesse ist es angezeigt, hier zunächst über die Geschichte des Krapps, resp. des natürlichen Alizarins, und dann über die des künstlichen Farbstoffs zu berichten.

Fig. 3.



Rubia tinctorum (Färberröthe).

Der Krapp (englisch *madder*, französisch *garance*) ist die gemahlene Wurzel einiger Pflanzen der Gattung *Rubia* aus der Familie

[1]) R. Wagner, Theorie und Praxis der Gewerbe (1862) **4**, 456; Bolley, Die Technologie der Spinnfasern etc. (Braunschweig, Friedrich Vieweg und Sohn) S. 97; Post, Grundriss der chemischen Technologie **2**, 456, 563; Perkin, Monit. scientif. (1879) [3] **9**, 971; Journal of the society of arts (1879) **27**, 572; Girardin, Leçons de chimie élémentaire (1875) **4**, 203; Neues Handwörterbuch der Chemie (Braunschweig, Friedrich Vieweg und Sohn) (1881) **3**, 1133 (Artikel Krapp von Lunge); Graebe und Liebermann, Ann. (1870) Suppl. **7**, 291; Monit. scientif. (1879) [3] **9**, 394; Auerbach, Das Anthracen, 2. Aufl., S. 116.

der *Rubiaceen*, besonders von *Rubia tinctorum L.* (Fig. 3) (südliches, mittleres und westliches Europa), *Rubia peregrina* (Orient) und *Rubia munjista Roxb.* (Nepal, Bengalen, Japan).

Die ungemahlene Wurzel, die auch, namentlich aus der Levante, in den Handel gebracht wird, führt die Namen Lizari oder Alizari. Die bei uns angebaute Art *Rubia tinctorum*, Färberröthe genannt, wächst in Kleinasien, Griechenland, Italien, auf der Krim und im Kaukasus wild. Sie wird aber wie die oben erwähnten Spielarten behufs ihrer Anwendung in der Färberei schon seit langer Zeit im Orient und in einigen Ländern Europas kultivirt. Nach Plinius, Dioskorides u. A. wurde der Krapp (*rubia*) schon im Alterthum zum Färben benutzt. Später nannte man ihn *varantia*, woraus *garance* entstanden. Im siebenten Jahrhundert soll sowohl Krapp als damit gefärbte Zeuge zu St. Denis bei Paris im Handel gewesen, und von Karl dem Grossen soll der Anbau der Färberröthe befördert worden sein. Darauf verschwindet jedoch die Pflanze aus Frankreich, um dann erst später wieder aufzutauchen. In grösserem Maassstabe wurde die Krapppflanze erst im 16. Jahrhundert kultivirt und zwar zunächst in Holland und in Schlesien bei Breslau. Nach Schlesien soll sie 1507 von Huller eingeführt sein. In Frankreich, welches später einen sehr intensiven Krappbau betrieb, erscheint die Pflanze erst wieder im Jahre 1729 und zwar zunächst bei Hagenau im Elsass, welches damals zu Frankreich gehörte. Hier errichtete auch 1760 Hoffmann die erste Krappmühle. In Avignon (Departement Vaucluse) in der Provence baute Johann Althen, ein Armenier katholischer Konfession aus Isphahan, welcher 1756 nach Frankreich kam, die Färberröthe an. 1760 liess unter der Regierung Ludwig's XVI. der Minister Bertin Samen der Krapppflanze aus Cypern kommen, welche in der Provence und im Elsass vertheilt wurden. Bei dem für die Kultur der Pflanze sehr günstigen Boden und Klima nahm der Krappbau in diesen beiden Ländern bald solche Dimensionen an, dass man nach England schon im Jahre 1789 aus der Provence für drei Millionen Mark verkaufen und 1790 aus dem Elsass gegen 50 000 Centner Krapp ausführen konnte. Während der Republik und des ersten Kaiserreichs stockte der Krappbau, und man war genöthigt, um die Bedürfnisse der Färbereien zu decken, Krapp aus Holland zu kaufen. Einen neuen Aufschwung erhielt die Krappkultur in Frankreich unter Louis Philipp durch die Einführung der mit Krapp gefärbten rothen Militärhosen.

Die Gesammtmenge des vor 1868 jährlich in allen Krappkultur treibenden Ländern erzeugten Krapps wird auf 70 000 Tonnen geschätzt. In diesem Jahre machten Graebe und Liebermann die epochemachende Entdeckung, dass der wichtigste Krappfarbstoff,

das Alizarin, ein Derivat des im Steinkohlentheer vorkommenden Anthracens ist, weil es beim Erhitzen mit Zinkstaub in jenen Kohlenwasserstoff übergeht, und theilten diese Beobachtung am 24. Februar 1868 mit [1]). Kurze Zeit darauf, am 11. Mai 1868 [2]), berichteten sie, dass auch der Begleiter des Alizarins im Krapp, das Purpurin, bei der Destillation mit Zinkstaub Anthracen liefert. Ungefähr nach einem Jahre, am 11. Januar 1869 [3]), zeigten sie an, dass ihnen die künstliche Darstellung des Alizarins aus dem Anthracen gelungen sei.

Die beiden Farbstoffe Alizarin und Purpurin waren im Jahre 1826 von Robiquet und Colin [4]) aus dem Krapp isolirt und so benannt worden. Obwohl nun, wie oben angegeben, jährlich grosse Mengen von Krapp gewonnen wurden, und obwohl auch viele Chemiker sich mit dem Alizarin beschäftigten, so wurde dasselbe doch nicht gründlich untersucht und nicht einmal seine Formel genau festgestellt, da es Schwierigkeiten machte, den Farbstoff in reinem Zustande aus dem Krapp abzuscheiden und besonders auch von dem Purpurin zu trennen.

Es sei hier nur erwähnt, dass Gaultier de Claubry und Persoz [5]) den Körper als matière colorante rouge, Runge [6]) als Krapproth und Debus [7]) als Lizarinsäure beschrieben. Robiquet [8]), welcher zuerst das Alizarin analysirte, fand sogar schon die richtige Zusammensetzung, nämlich 70,09 Proc. C (berechnet 70,00) und 3,73 Proc. H (berechnet 3,33), er gab der Substanz jedoch wegen des damals zu hoch angenommenen Aequivalentes des Kohlenstoffs die Formel $C_{37}H_{24}O_{10}$, oder nach unseren heutigen Anschauungen $C_{37}H_{48}O_{10}$. Schiel [9]) gab ihm die Formel $C_{28}H_9O_9$ (resp. $C_{28}H_{18}O_9$), Debus: $C_{30}H_{10}O_9$ (resp. $C_{30}H_{20}O_9$). Nach Schunck [10]) kam dem Körper die Zusammensetzung $C_{14}H_5O_4$ (resp. $C_{14}H_{10}O_4$) zu, während die von ihm mit sublimirtem Alizarin ausgeführten Analysen besser auf die richtige Formel $C_{14}H_8O_4$ stimmen.

Schunck [11]) machte im Jahre 1848 die folgenschwere Entdeckung, dass das Alizarin bei der Oxydation in eine Säure von der Zusammensetzung $C_{14}H_5O_7$ (resp. $C_{14}H_{10}O_7$) übergeht, welche er als Alizarinsäure bezeichnete. In einem Berichte über die Arbeit von Schunck sprach Gerhardt [12]) 1849 die Vermuthung aus, dass diese Säure wahrscheinlich mit der von Laurent aus Naphtalin erhaltenen Phtalsäure identisch sei. Diese Annahme wurde von Wolff und Strecker [13]) 1850 bestätigt, und wiesen die Letzteren auf die

---

[1]) Ber. (1868) 1, 49. — [2]) Ibid. (1868) 1, 104. — [3]) Ibid. (1869) 2, 14. — [4]) Berzelius, Jahresb. (1828) 7, 265; Ann. chim. phys. 34, 225. — [5]) Ibid. 48, 69. — [6]) J. pr. Ch. (1835) 5, 374. — [7]) Ann. (1848) 66, 356. — [8]) J. pr. Ch. (1835) 6, 130. — [9]) Ann. (1846) 60, 79. — [10]) Ibid. (1848) 66, 193; vergl. über die ältere Literatur auch Gerhardt, Lehrbuch der organischen Chemie, übersetzt von R. Wagner (1855) 3, 544. — [11]) Ann. (1848) 66, 189. — [12]) Compt. rend. von Gerhardt und Laurent f. 1849, 222. — [13]) Ann. (1850) 75, 12.

grosse Aehnlichkeit des Alizarins mit der aus Naphtalin darstellbaren Chloroxynaphtalinsäure: $C_{10}H_5ClO_3$, hin, welche ebenfalls bei der Oxydation in Phtalsäure übergeht. In Folge dessen stellten sie für das Alizarin die Formel $C_{10}H_6O_3$ auf, mit welcher ein Theil früherer Analysen von Debus und Schunck (s. o.) übereinstimmte, betrachteten dasselbe als ein Naphtalinderivat und sahen die Chloroxynaphtalinsäure als Monochloralizarin an. Vergeblich versuchte Schunck[1]) 1852 nochmals, für die früher von ihm aufgestellte Formel $C_{14}H_{10}O_4$ einzutreten, die Ansicht von Strecker wurde als die richtige angesehen und allgemein anerkannt.

Strecker versuchte auch die Chloroxynaphtalinsäure in Alizarin durch Reduktion umzuwandeln. Obgleich ihm dieses nicht gelang, so sprach er doch die Erwartung aus, dass man das Alizarin aus Naphtalin werde darstellen können. Letzteres hoffte Roussin[2]) durch die Entdeckung des Naphtazarins aus Dinitronaphtalin erreicht zu haben, jedoch war der von ihm erhaltene Körper mit Alizarin nicht identisch, sondern besitzt nach späteren Untersuchungen von Liebermann[3]) die Formel $C_{10}H_6O_4$. Eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{10}H_6O_3$, wie man sie damals für das Alizarin annahm, wurde allerdings kurze Zeit darauf von Martius und Griess[4]) aus dem Naphtalin gewonnen, dieselbe hatte zwar Manches mit Alizarin gemeinsam, war aber von ihm verschieden.

Zu der richtigen Formel des Alizarins gelangte zuerst 1866 Strecker auf Grund von Analysen und theilte dieselbe ohne Angabe von Beweisen in seinem Lehrbuche der anorganischen Chemie (7. Aufl. S. 816), welches damals eine kurze Uebersicht der organischen Verbindungen enthielt, mit. Diese Formel wurde jedoch nicht allgemein bekannt. Erst nach der ersten Publikation von Graebe und Liebermann (1868) (s. o.) wurden von Strecker[5]) die analytischen Daten veröffentlicht.

Inzwischen waren, wie schon oben erwähnt, Graebe und Liebermann auf einem anderen Wege nicht allein zu der richtigen Alizarinformel gelangt, sondern sie hatten auch den Farbstoff als einen Abkömmling des Anthracens erkannt. Die Geschichte dieser Entdeckung ist in vieler Beziehung interessant und bemerkenswerth. Gelegentlich seiner Untersuchungen über die Chinongruppe hatte Graebe[6]) die Ansicht aufgestellt, dass die aus dem Chloranil: $C_6Cl_4O_2$, durch Alkalien entstehende Chloranilsäure: $C_6Cl_2H_2O_4$, nicht, wie andere organische Säuren, Karboxylgruppen enthalte, sondern dass sie ein Dioxydichlorchinon: $C_6Cl_2(OH)_2\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>$, sei. Im Anschluss an

[1]) Ann. (1852) 81, 348. — [2]) Compt. rend. 52, 1033, 1177. — [3]) Ann. (1872) 162, 332. — [4]) Ibid. (1865) 134, 376. — [5]) Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. 4, 263. — [6]) Ann. (1868) 146, 30.

diese Arbeit untersuchte Graebe[1]) sodann das Naphtalin und fand, dass die Chloroxynaphtalinsäure als ein Chloroxynaphtochinon: $C_{10}H_4Cl(OH)\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>$, und der oben erwähnte, von Martius und Griess dargestellte Körper $C_{10}H_6O_3$ als ein Oxynaphtochinon: $C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>$, aufzufassen sei. Das analoge Verhalten des Alizarins, der Chloroxynaphtalinsäure und auch der Chloranilsäure führte dann zu der Annahme, dass auch das erstere als eine Chinonsäure in dem obigen Sinne zu betrachten sei und veranlasste Graebe und Liebermann[2]) zu einer gemeinschaftlichen Untersuchung des Farbstoffs.

Um zunächst die damals noch unsichere Formel des Alizarins festzustellen, galt es, den Körper in den zugehörigen Kohlenwasserstoff überzuführen. Dieses gelang durch eine von Baeyer[3]) kurz vorher entdeckte Methode durch Erhitzen mit Zinkstaub. Das Alizarin lieferte Anthracen und wurde nun als Dioxyanthrachinon: $C_{14}H_6(OH)_2\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>$, aufgefasst, mit welcher Formel auch die von Graebe und Liebermann und auch die älteren von Robiquet und Schunck (s. o.) gefundenen Zahlen übereinstimmten. Graebe und Liebermann (s. o.) zeigten dann weiter, dass der Begleiter des Alizarins im Krapp, das Purpurin, ebenfalls beim Erhitzen mit Zinkstaub in Anthracen übergeht, und dass er auf Grund der Analyse als ein Trioxyanthrachinon: $C_{14}H_5(OH)_3\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>$, oder, wie man damals schon annahm, als ein Oxyalizarin zu betrachten sei. Es ergaben sich somit bezüglich der Konstitution folgende Beziehungen zwischen den erwähnten sogenannten Chinonsäuren:

$$C_6Cl_2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\O\\O\end{matrix}\right> \quad C_{10}H_4Cl\left\{\begin{matrix}OH\\O\\O\end{matrix}\right> \quad C_{10}H_5\left\{\begin{matrix}OH\\O\\O\end{matrix}\right> \quad C_{14}H_6\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\O\\O\end{matrix}\right> \quad C_{14}H_5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH.\\O\\O\end{matrix}\right>$$

(Chloranilsäure) (Chloroxynaphtalinsäure) (Oxynaphtochinon) (Alizarin) (Purpurin)

Die damaligen von Graebe aufgestellten Konstitutionsformeln der drei ersten dieser Substanzen werden heute noch allgemein als die richtigen angesehen. Was die Konstitution des Alizarins und des Purpurins anbetrifft, so wurden die Formeln zunächst durch die veränderte Anschauung über die Konstitution des Anthrachinons modificirt. Seitdem man nach dem Vorgange von Zincke und Fittig

[1]) Ann. (1869) 149, 1; Ber. (1868) 1, 36. — [2]) Ibid. (1868) 1, 49, 104, 186; (1869) 2, 14, 332; (1870) 3, 359, 634; Ann. (1870) Suppl. 7, 257; (1871) 160, 121. — [3]) Ann. (1866) 140, 295.

zu der Ueberzeugung gekommen, dass in dem Anthrachinon, nicht wie in dem Benzochinon oder den Naphtochinonen, zwei unter einander gebundene Sauerstoffatome vorhanden sind, sondern dass das Anthrachinon als ein Doppelketon: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}C_6H_4$, aufzufassen ist, musste natürlich auch das Alizarin als ein Dioxyderivat dieses Doppelketons gelten, zumal da es auch Graebe und Liebermann, wie unten ausführlich gezeigt ist, gelang, aus dem Anthrachinon zunächst ein Dibromanthrachinon und daraus durch Schmelzen mit Kali Alizarin zu erhalten. Da nun aber das Purpurin durch Oxydation des Alizarins [nach de Lalande[1]] entsteht, und beide Substanzen durch Oxydation in Phtalsäure übergehen, so ergaben sich für sie folgende Konstitutionsformeln:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\\[2]CO\end{matrix}\right\}C_6H_2(OH)_2 \qquad C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\\[2]CO\end{matrix}\right\}C_6H(OH_3).$$

(Alizarin) (Purpurin)

Weitere Beiträge zur Aufklärung der Konstitution dieser beiden Verbindungen wurden durch die Untersuchungen von Baeyer und Caro[2]) einerseits und von H. v. Pechmann[3]) und Jackson und White[4]) andererseits geliefert. Pechmann sowie Jackson und White zeigten 1879, dass dem Anthracen und dem Anthrachinon symmetrische Konstitutionsformeln zukommen, in denen die CH—CH- und CO—CO-Gruppe in beiden Benzolresten sich in Orthostellungen befinden:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH[1]\\ |\\ [2]CH[2]\end{matrix}\right\}C_6H_4 \qquad C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO[1]\\ |\\ [2]CO[2]\end{matrix}\right\}C_6H_4.$$

(Anthracen) (Anthrachinon)

Die Stellungen der Hydroxylgruppen in dem Alizarin und Purpurin waren aber bereits schon früher (1874 und 1875) durch Baeyer und Caro festgestellt worden. Dieselben hatten folgende Beobachtungen gemacht. Das Brenzkatechin: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]OH\\[2]OH\end{matrix}\right.$, geht beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure in Alizarin über. Die Hydroxylgruppen des Alizarins nehmen demnach zu einander die Orthostellung ein. Wird ein Gemenge von Phtalsäureanhydrid, Schwefelsäure und Hydrochinon: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]OH\\[4]OH\end{matrix}\right.$, erhitzt, so entsteht das dem Alizarin isomere Chinizarin, dessen Hy-

1) Ber. (1874) 7, 1545. — 2) Ibid. (1874) 7, 972; (1875) 8, 152. — 3) Ibid. (1879) 12, 2124. — 4) Ibid. (1879) 12, 1965.

droxylgruppen sich also in der Parastellung befinden müssen. Das Chinizarin hat also die Formel $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO[1]\\ {}[2]CO[2]\end{matrix}\right\}C_6H_2\left\{\begin{matrix}[6]OH\\ {}[3]OH\end{matrix}\right.$. Da nun das Chinizarin bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure in Purpurin übergeht, so müssen in letzterem ebenfalls zwei Hydroxylgruppen die Parastellung einnehmen, in Folge dessen sich für das Purpurin die einzig mögliche Formel: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO[1]\\ {}[2]CO[2]\end{matrix}\right\}C_6H\left\{\begin{matrix}[6]OH\\ {}[4]OH,\\ {}[3]OH\end{matrix}\right.$ ergiebt. Da nun das Purpurin auch durch Oxydation des Alizarins gebildet wird und in letzterem die beiden Hydroxylgruppen sich in der Orthostellung befinden, so kommt dem Alizarin die Formel $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO[1]\\ {}[2]CO[2]\end{matrix}\right\}C_6H_2\left\{\begin{matrix}[4]OH\\ {}[3]OH\end{matrix}\right.$ zu. Die letztere folgt auch einfacher aus der Bildung des Alizarins aus Brenzkatechin und aus den beiden isomeren Monooxyanthrachinonen.

Um auch die sehr interessante Geschichte der Industrie des Farbstoffs kennen zu lernen, müssen wir wieder auf das Jahr 1868 zurückgreifen, in welchem es Graebe und Liebermann gelungen war, das Alizarin in Anthracen umzuwandeln. Naturgemäss trat an die beiden Chemiker die Aufgabe heran, auch umgekehrt von dem Anthracen auszugehen und aus demselben Alizarin darzustellen. Abgesehen von dem wissenschaftlichen Werthe, welchen die Lösung dieses Problems haben musste, wodurch die Richtigkeit ihrer Auffassung von der Konstitution des Alizarins geprüft und zum ersten Male die Synthese eines aus dem Pflanzenreiche stammenden Farbstoffes verwirklicht worden wäre, schien sie auch in technischer Beziehung von Wichtigkeit zu sein. Es galt natürlich vor Allem den Kohlenwasserstoff selbst, das Anthracen, in genügender Menge herbeizuschaffen, um dasselbe genauer studiren zu können. Dieses war anfangs nicht leicht. Die synthetischen Bildungsweisen von Limpricht und Berthelot und die Darstellung aus Alizarin mittelst Zinkstaub sind zur Bereitung erheblicher Mengen des Kohlenwasserstoffs ungeeignet. Das von Anderson bei seinen Untersuchungen angewandte Material war nicht zu beschaffen, und so mussten denn Graebe und Liebermann sich das erste Ausgangsmaterial mühsam aus den hochsiedenden Antheilen des Steinkohlentheers im Laboratorium selbst isoliren. Ihre Untersuchungen wurden erst im Herbste 1868 wesentlich gefördert, als Martius ihnen fast ein Pfund eines an Anthracen reichen, festen Kohlenwasserstoffs, welchen er in einer englischen Theerdestillerie vorgefunden hatte, zur Verfügung stellte.

Bei dem Studium des Anthracens kamen Graebe und Liebermann zunächst zu dem Resultat, dass das von Laurent ent-

deckte direkte Oxydationsprodukt als das Chinon des Kohlenwasserstoffs aufzufassen sei. Um von demselben zu dem Dioxychinon zu gelangen, benutzten sie, wie bei den früheren Chinonsäuren, ein Chlor- resp. Bromderivat als Zwischenprodukt. Wider Erwarten veränderte sich jedoch der aus Anthrachinon und Brom erhaltene Körper beim Kochen mit Kalilauge nicht. Als jedoch die Temperatur bei einer Probe in einem Reagensglase gesteigert wurde, so dass das Aetzkali fast wasserfrei einwirkte, trat die charakteristische Farbe des Alizarinkaliums auf. Das hieraus abgeschiedene Alizarin reichte hin, um die Identität mit dem des Krapps qualitativ nachzuweisen. Somit war die Synthese des Alizarins [1]) und des ersten aus Pflanzen darstellbaren Farbstoffs gelungen. Es handelte sich nun darum, festzustellen, ob die im Laboratorium entdeckte Reaktion sich auch im Grossen ausführen liess. Das zum Schmelzen mit Alkali erforderliche Bromprodukt des Anthrachinons, das Dibromanthrachinon, stellten sie anfangs aus Anthrachinon und Brom dar. Einfacher liess sich der Körper, wie sie bald fanden, in der Art gewinnen, dass man aus Anthracen zuerst Dibromanthracen, daraus Dibromanthracentetrabromid, dann Tetrabromanthracen erhielt und letzteres zu Dibromanthrachinon oxydirte. Beide Methoden liessen die Entdecker sich in England (18. December 1868), Frankreich (14. December 1868), Preussen, den meisten deutschen Staaten, Oesterreich, Russland und Amerika (5. Oktober 1869) patentiren. Das Verfahren wurde zuerst durch die Veröffentlichung des französischen Patentes [2]), dann durch eine Mittheilung von Graebe und Liebermann [3]) allgemein bekannt.

Zur Ausführung ihrer Entdeckung im Grossen verbanden sich Graebe und Liebermann mit der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Eine Hauptschwierigkeit machte es anfangs, das Anthracen zu isoliren und in grösserer Menge rein darzustellen, dann auch die oben erwähnten Methoden im Grossen durchzuführen. Von diesen zeigte die zweite Aussicht auf Erfolg, sie wurde jedoch verlassen, als man fand, dass das Alizarin sich einfacher aus den Anthrachinonsulfosäuren gewinnen liess.

Zwar hatten Graebe und Liebermann schon anfangs versucht, Anthrachinonsulfosäuren durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Anthrachinon hervorzubringen, aber es war ihnen dieses nicht gelungen, weil sie bei der Sulfurirung nur Temperaturen angewendet hatten, wie sie früher bei der Darstellung von Sulfosäuren eingehalten wurden. Es ist das Verdienst von Caro, zuerst die Beob-

---

[1]) Ber. (1869) 2, 14. — [2]) Monit. 1869, 384; das engl. Patent vergl. Ber. (1869) 2, 505. — [3]) Ibid. (1869) 2, 332.

achtung gemacht zu haben, dass das Anthrachinon beim Erhitzen mit Schwefelsäure über 200° eine Sulfosäure liefert, aus welcher beim Schmelzen mit Aetzkali Alizarin entsteht. Fast gleichzeitig mit Caro entdeckte W. H. Perkin dieselbe Methode der Ueberführung von Anthracen in Alizarin, resp. die unten angeführten Purpurine. Diese Reaktionen bilden die Grundlage für die heutige Alizarinfabrikation.

Die Darstellungsmethode des Alizarins mit Hülfe der Sulfosäuren wurde von Caro, Graebe und Liebermann weiter ausgearbeitet und am 25. Juni 1869 in England beim Patentamte eingereicht [1]). Einen Tag später, am 26. Juni 1869, präsentirte W. H. Perkin [2]) in England ein Patent auf dieselbe Reaktion. Das erstere Patent wurde erst am 11. Januar 1870, das letztere schon am 24. August 1869 gesiegelt.

Dasselbe Verfahren wurde auch im Herbste 1869 unabhängig von den genannten Patenten durch Born in der Fabrik der Gebrüder Gessert in Elberfeld gefunden. Alizarin entsteht übrigens nur nach dem von Caro, Graebe und Liebermann genommenen Patent, aus der beim Erhitzen von Anthrachinon mit Schwefelsäure über 200° — neben Disulfosäuren — gebildeten Anthrachinonmonosulfosäure. Bei der von Perkin [3]) gegebenen Vorschrift werden wesentlich Anthrachinondisulfosäuren und daraus Isomere des Purpurins erhalten.

In Betreff jener beiden englischen Patente fand zwischen der Badischen Anilin- und Sodafabrik, als der Besitzerin des von Caro, Graebe und Liebermann genommenen Patentes, und Perkin eine Vereinbarung statt, wodurch die Patente gemeinschaftliches Eigenthum beider Parteien wurden. Die Publikation dieser Patente machte die Methode in weiteren Kreisen bekannt und veranlasste die Entstehung zahlreicher Fabriken in Staaten, welche, wie z. B. manche deutsche, den Erfindern keinen oder ungenügenden Schutz gewährten.

So konnten Graebe und Liebermann in Preussen auf die Methode der Alizarindarstellung mittelst der Sulfosäuren kein Patent erhalten, weil dem Verfahren die Neuheit mangelte. In Frankreich machten sie von dem Recht des Zusatzpatentes Gebrauch, welches den Erfindern während des ersten Jahres den Vorzug einer Verbesserung der Methode gestattet.

Eine andere Methode zur Darstellung von Anthrachinondisulfosäuren wurde dann wieder gleichzeitig von Graebe und Liebermann [4]) und von W. H. Perkin [5]) aufgefunden und von Letzterem am 17. November 1869 in England patentirt. Nach derselben wird

---

[1]) Engl. Pat. 1869, Nr. 1936; Ber. (1870) 3, 359. — [2]) Engl. Patent 1869, Nr. 1948; Ber. (1870) 3, 365; vergl. Relig, Ind. (1882) 5, 148. — [3]) Perkin wendet auf 1 Thl. Anthrachinon entweder 5 Thle. englische Schwefelsäure an und erhitzt zum Sieden, oder 4 Thle. rauchende Säure und erwärmt auf 180 bis 220°. — [4]) Ann. (1871) 160, 137. — [5]) Ibid. (1871) 158, 319.

Dichloranthracen oder Dibromanthracen mit Schwefelsäure erhitzt. Dabei entstehen zunächst Dichlor- resp. Dibromanthracendisulfosäuren, welche bei der weiteren Einwirkung der Schwefelsäure (Graebe und Liebermann und Perkin) oder bei der Oxydation mit Braunstein (Perkin) in Anthrachinondisulfosäuren übergehen. Letztere werden dann mit Aetzkali verschmolzen, wobei wesentlich Isopurpurin entsteht. Mit dem auf diesem Wege erhaltenen Farbstoff werden Töne erzielt, welche sich durch Reinheit und Feuer besonders auszeichnen, so dass man auch in Deutschland dazu übergegangen ist, nach dieser früher kaum zur Anwendung gekommenen Methode Purpurin (für Roth) zu fabriciren.

Diejenigen Vorschriften, nach welchen heute Alizarin, Flavopurpurin und Isopurpurin erhalten werden, beruhen zum grössten Theil auf denjenigen Methoden, welche in den Patenten von Caro, Graebe und Liebermann vom 25. Juni 1869, resp. von Perkin vom 26. Juni 1869 und von Perkin vom 17. November 1869 niedergelegt sind.

Das erste der beiden Verfahren hat jedoch bald nach seiner Einführung in die Praxis nicht unerhebliche Modifikationen erlitten. Zunächst fand man, dass von den bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Anthrachinon entstehenden Sulfosäuren nur die Anthrachinonmonosulfosäure beim Schmelzen mit Alkali in Dioxyanthrachinon (Alizarin, Alizarin mit Blaustich) übergeht, während aus der Disulfosäure oder, wie man später fand, den beiden Disulfosäuren zwei dem Purpurin (Trioxyanthrachinon) isomere Substanzen (Flavopurpurin und Isopurpurin, Alizarin mit Gelbstich) gebildet werden. Es findet also beim Verschmelzen nicht ein blosser Ersatz der Sulfogruppen durch Hydroxylgruppen, sondern auch gleichzeitig eine Oxydation statt.

Die Reaktion verläuft derart, dass zunächst sich aus der Monosulfosäure beim Schmelzen mit Aetznatron α-Oxyanthrachinon bildet, welches bei der weiteren Einwirkung des Aetznatrons in Alizarin übergeht. Dabei wird bei Gegenwart von Sauerstoff, welcher entweder aus der Luft oder einem Oxydationsmittel stammt, Wasser gebildet. Ist kein Sauerstoff zugegen, so wird Wasserstoff entwickelt:

I. $C_{14}H_7(SO_3Na)O_2 + 2\,NaOH = SO_3Na_2 + C_{14}H_7(ONa)O_2 + H_2O$
(anthrachinonmonosulfosaures Natrium) (Oxyanthrachinonnatrium)

IIa. $C_{14}H_7(ONa)O_2 + NaOH + O = H_2O + C_{14}H_6(ONa)_2O_2$
(Oxyanthrachinonnatrium) (Alizarinnatrium)

IIb. $C_{14}H_7(ONa)O_2 + NaOH = H_2 + C_{14}H_6(ONa)_2O_2$.
(Oxyanthrachinonnatrium) (Alizarinnatrium)

In ganz analoger Weise gehen die beiden Anthrachinondisulfosäuren zuerst in Oxyanthrachinonsulfosäuren, dann in zwei Dioxyanthrachinone und schliesslich unter Aufnahme von Sauerstoff in Trioxyanthrachinone über.

Wird bei dem Verschmelzen der Dioxyanthrachinone mit Aetznatron der entweichende Wasserstoff zurückgehalten, so kann ein Theil der Disulfosäuren zu Monosulfosäure reducirt und aus letzterer Alizarin gebildet werden. In England wurde eine Zeit lang reines Alizarin auf diese Weise dargestellt.

Diese Thatsache war schon im Jahre 1871 den Alizarinfabrikanten bekannt, wurde aber geheim gehalten, bis sie Perkin[1]) im Jahre 1876 veröffentlichte. Da man anfangs mit gewöhnlicher oder nur schwach rauchender Schwefelsäure arbeitete, so war man genöthigt, bei der Darstellung der Sulfosäuren hoch zu erhitzen und erhielt daher Gemenge von Mono- und Disulfosäuren. Das Salz der Monosulfosäure wurde durch Umkrystallisiren gereinigt. Obwohl nun diese Operation sehr umständlich und zeitraubend war, so wurde sie dennoch ausgeführt, da das Alizarin mit Blaustich höher bezahlt wurde. Eine wesentliche Verbesserung wurde durch Koch im Jahre 1873 eingeführt, nämlich die Anwendung der rauchenden Schwefelsäure von hohem Anhydridgehalt, in Folge dessen man jetzt bei niederer Temperatur sulfuriren und jede beliebige Menge von Monosulfosäure darstellen konnte.

In sehr erheblicher Weise wurde das Verfahren beim Verschmelzen der Sulfosäuren mit Aetzalkalien abgeändert. Der Process, bei welchem alles auf das Einhalten der richtigen Bedingungen, insbesondere auf den Wasserzusatz, die Dauer und Höhe der Temperatur ankommt, kann heute in so vollkommener Art geleitet werden, dass die Ausbeute 100 bis 115 Thle. Farbstoff aus 100 Thln. Anthracen beträgt, während anfangs nur ein Drittel derselben erhalten wurde. Um der Schmelze die nöthige Menge Sauerstoff zur Umwandlung des Oxyanthrachinons in Alizarin und der Dioxyanthrachinone in die Purpurine zuzuführen, wurde früher das Gemenge von anthrachinonsulfosaurem Salz mit Aetznatron (anfangs auch Aetzkali oder nach Perkin ein Gemenge von 1 Thl. Aetznatron mit 2 Thln. Aetzkali) bei Zutritt von Luft verschmolzen. Man bediente sich dazu eiserner, mit Rührwerk versehener Kessel, welche in einem Oelbade auf 200 bis 280^0 erhitzt wurden.

Dabei entwich Wasser, die Schmelze verdickte sich mehr und mehr und war kaum noch umzurühren, so dass auch die Hitze auf die verschiedenen Theile derselben sehr ungleich einwirkte. Das erhaltene Alizarin war unrein und enthielt Oxyanthrachinon und Anthrachinon. Ueberdies dauerte es fast acht Tage, bis die Schmelze beendet war. Die Ausbeute betrug nur höchstens 30 bis 40 Proc. der berechneten Menge.

Als eine Verbesserung war die Einführung von Oefen zu betrachten, welche die Form von Backöfen besassen und gewöhnlich

[1]) Ber. (1876) 9, 281.

so genannt wurden. Diese Backöfen bestanden aus doppelwandigen, etwa 3 m langen, 0,75 m hohen und 1 m breiten Kästen. Der Zwischenraum zwischen den Eisenblechen wurde mit Oel gefüllt. An einem Ende war der Apparat fest verschlossen, am anderen Ende waren eiserne Thüren angebracht; im Inneren des Ofens befand sich eine Stellage, in welche flache Blechkästen eingesetzt wurden, deren etwa drei neben einander und ebenso viel über einander zu stehen kamen. Das Gemisch von Aetznatron und sulfosaurem Natron wurde in eisernen Kesseln erst bis zur steifen Konsistenz vorgeschmolzen, dann auf die Bleche gebracht und diese in den geheizten Ofen geschoben. Da die schmelzende Masse eine sehr grosse Oberfläche besass und deshalb der Sauerstoff der Luft leicht oxydirend einwirken konnte, so wurde in der That die Ausbeute bedeutend besser, hat aber wohl kaum mehr als 80 Proc. betragen.

Schliesslich wurde im Jahre 1873 von J. J. Koch (bei Gessert in Elberfeld) der Schmelzprocess durch die Einführung von geschlossenen Kesseln (Druckschmelze) und den Zusatz von chlorsaurem Kalium in so erheblichem Maasse verbessert, dass die Ausbeute an Farbstoff der theoretischen nahezu gleich kommt.

Der Vollständigkeit wegen soll hier noch einiger Patente gedacht sein, welche zur Gewinnung von Alizarin, resp. der oben genannten Purpurine genommen worden. Dieselben enthalten entweder nichts Neues, oder die darin gemachten Vorschläge sind für eine Ausführung im Grossen ungeeignet.

Um die von ihnen patentirte, oben erwähnte Methode mit Hülfe der Anthrachinonsulfosäuren zu vereinfachen, schlugen Graebe, Liebermann und Caro noch folgende Darstellungsweise des Alizarins vor und liessen dieselbe in England (3. Nov. 1869) und Frankreich (18. Januar 1870) patentiren. Anthracen wird mit 4 Thln. koncentrirter Schwefelsäure zuerst auf 100°, dann auf 150° erhitzt, wobei es in Disulfosäure übergeht. Man verdünnt dann die Lösung mit Wasser, setzt 2 bis 3 Thle. Braunstein zu und oxydirt die erhaltene Anthracendisulfosäure zu Anthrachinondisulfosäure. Aus dem Gemenge der letzteren mit Schwefelsäure und Manganverbindungen wird nach der bekannten Methode mittelst Kalk etc. das Natriumsalz der Anthrachinondisulfosäure isolirt und dasselbe mit Aetzkali verschmolzen. Auf demselben Princip beruht das am 24. Januar 1870 von Dale und Schorlemmer[1]) patentirte Verfahren. Nach demselben wird anthracendisulfosaures Alkali dargestellt und mit Aetzkali bei 180 bis 200° unter Zusatz von Salpeter oder chlorsaurem Kali verschmolzen. Nach Auerbach und Gessert[2]) (Engl. Pat. v. 13. April 1874) entstehen Alizarin und Isopurpurin, wenn man Anthracen mit rauchender Schwefelsäure auf eine höhere Temperatur erhitzt und das Reaktionsprodukt nach dem Neutralisiren durch Alkali mit Aetzkali auf 150 bis 250° erhitzt.

Nach diesen Vorschriften wird, wie schon Bd. I, S. 500 u. 501 angegeben ist, weder Alizarin noch Flavopurpurin oder Isopurpurin erhalten, da aus den aus Anthracen bereiteten Anthracendisulfosäuren Chrysazol und Rufol, resp. Chrysazin und Anthrarufin und schliesslich Oxychrysazin entstehen.

---

[1]) Engl. Pat. 1870, Nr. 261; Ber. (1870) 3, 838. — [2]) Ber. (1875) 8, 1369.

Ein in seiner Fassung nicht recht verständliches, englisches Patent von Brönner und Gutzkow[1]) vom 28. Mai 1869 scheint sich die Darstellung von Alizarin durch Schmelzen von Anthrachinon oder dessen Nitro- oder Amidoprodukten mit Aetzkali vorzubehalten.

Ein englisches Patent von Meister, Lucius und Brüning[2]) (vom 6. Sept. 1872) enthält die Darstellung von Nitroanthrachinon und Ueberführung desselben in Alizarin. Das Patent giebt folgende Vorschrift: 4 Thle. gereinigten Anthracens (Schmelzp. 207 bis 210°) werden circa drei Stunden lang in emaillirten, eisernen Kesseln mit 1 Thl. Kaliumdichromat und 3 Thln. Salpetersäure vom specif. Gew. 1,05 erhitzt. Es entsteht Anthrachinon, welches mit 6 Thln. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 so lange gekocht wird, bis sich aus einer herausgenommenen Probe beim Erkalten kein Anthrachinon mehr abscheidet. Hierauf wird das Nitroanthrachinon mit Wasser ausgefällt, ausgewaschen, getrocknet und mit 9 bis 12 Thln. Natronlauge vom spec. Gew. 1,3 bis 1,4 auf 170 bis 220° so lange erhitzt, bis sich kein Farbstoff mehr bildet. Man lässt dann erkalten, löst die Schmelze in Wasser auf, filtrirt und scheidet den Farbstoff mit einer Säure ab.

Andere von Holliday u. Son's und von Gaube genommene Patente[3]) können hier übergangen werden.

Die Verbesserungen in der Reinigung des Anthracens und Anthrachinons und der Ueberführung desselben in Alizarin und die Purpurine trugen dazu bei, der Alizarinindustrie in ganz kurzer Zeit zu einem Erfolge zu verhelfen, dessen Grösse und Tragweite wohl im Voraus von Niemandem, auch nicht von den Entdeckern des künstlichen Farbstoffs, geahnt worden war. Um ein Bild von der Zunahme und der heutigen Ausdehnung dieses Zweiges der Technik zu geben und zu zeigen, welchen Einfluss die Darstellung des künstlichen Alizarins auf den Krappbau gehabt hat, mögen hier einige statistische Angaben folgen.

Perkin[4]) giebt an, dass von ihm schon am 4. Oktober 1869 künstliches Alizarin in den Handel gebracht worden sei. In diesem Jahre producirte er 1 Tonne, im Jahre 1870 dagegen schon 40 Tonnen, im nächsten Jahre 220 Tonnen, 1872 300 Tonnen und endlich 1873 435 Tonnen, dieses alles gerechnet als Paste von 10 Proc.

Diese Angaben lassen diejenigen von Graebe und Liebermann[5]) gegebenen etwas zu niedrig erscheinen. Letztere nehmen an, dass im Jahre 1871 125 bis 150 Tonnen, 1872 400 bis 500 Tonnen und 1873 900 bis 1000 Tonnen Alizarin als zehnprocentige Paste producirt worden seien. Nach einer anderen Angabe sollen im Jahre 1874 1250 Tonnen, 1875 1260 Tonnen dieser Paste in den

[1]) Engl. Pat. 1869, Nr. 1642; Franz. Pat. v. 29. Mai 1869; Monit. scient. (1869) 865; vergl. Böttger und Petersen, Ber. (1871) 4, 226; Ann. (1871) 160, 145; (1873) 166, 147; Liebermann, Ber. (1871) 4, 231; Petersen, ibid. (1871) 4, 301. — [2]) Engl. Pat. 1872, Nr. 2648; Ber. (1874) 7, 662. — [3]) Vergl. Auerbach, Das Anthracen. 2. Aufl., S. 137. — [4]) Ind. (1879) 2, 351. — [5]) Monit. scientif. (1879) [3], 9, 416.

Handel gekommen sein. Dagegen producirte 1876 Deutschland allein 4000 Tonnen Paste. Die Produktion im Jahre 1877 wird auf 7500 Tonnen, im Jahre 1878 auf 8500 bis 9500 Tonnen geschätzt. Meister, Lucius und Brüning erzeugten im Jahre 1871 9,3 Tonnen, 1872 180 Tonnen und 1873 710 Tonnen Paste. Aus Deutschland wurden ausgeführt im Jahre 1880 5887 Tonnen, im Jahre 1881 5578 Tonnen Alizarinpaste.

Mit der steigenden Produktion sanken die Preise für die Paste bedeutend. Dieselben betrugen pro Kilogramm zehnprocentiger Paste:

1870 . . .	13 bis 14 Mark	1875 . . .	7,20 Mark
1871 . . .	13 „	1876 . . .	4,80 „
1872 . . .	14 „	1877 . . .	3,50 „
1873 . . .	9,50 „	1878 . . .	2,30 „
1874 . . .	8,75 „	1881 . . .	3,20 „

1882 pro Kilogramm 20procentiger Paste 5,55 Mark.
1888 „ „ „ „ 1,70 „

In ununterbrochenem Betriebe sind gegenwärtig neun Alizarinfabriken und zwar sechs in Deutschland und drei in England, nämlich:

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen am Rhein,
Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst am Main,
Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld,
Carl Neuhaus in Elberfeld,
Dr. C. Leverkus u. Söhne in Leverkusen bei Köln,
Gaue u. Co. in Eitorf.

British Alizarin Co. in London,
Sadler u. Co. Lim. in Midlesbró (Newcastle),
Hardmann in Manchester.

Eingerichtet sind ausserdem auf die Fabrikation von Alizarin:

Die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel,
Lud. Rabeneck in Moskau,
Gesellschaft von A. Baranoff in Moskau.

Die beiden letzten Fabriken stellen wohl noch zeitweise etwas Alizarin aus Anthrachinon dar.

Ausserdem besitzen die grösseren deutschen Alizarinfabriken im Auslande Filialen, in welchen aus den Stammhäusern bezogene Waare für den Konsum präparirt wird.

Die jährliche Produktion[1]) an Anthracen, welche auf Alizarin verarbeitet wird, beträgt, auf Reinanthracen berechnet, circa 2 500 000 kg.

Davon werden in Deutschland producirt . .	350 000 kg
nach „ importirt . .	1 800 000 „
in England verbraucht . . .	350 000 „
	2 500 000 kg.

Die Produktion und der Konsum beträgt gegenwärtig circa 65 Tonnen 10procentiger Paste pro Tag, wovon circa $^7/_8$ in Deutschland und $^1/_8$ in England fabricirt werden.

Welchen Einfluss die Darstellung des künstlichen Alizarins auf den Krappbau in Frankreich gehabt hat, geht aus folgenden officiellen Daten über den Werth des Exportes an Krapp und Garancin aus Frankreich hervor. Derselbe betrug

1868	24 675 000 Mark
1871	16 535 000 „
1874	9 780 000 „
1875	7 124 000 „
1876	3 685 000 „

Im Departement Vaucluse und den angrenzenden Ländern wurden gewonnen an Krapp:

1862 bis 1863	26 850 Tonnen
1871 „ 1872	25 000 „
1872 „ 1873	23 150 „
1873 „ 1874	22 850 „
1874 „ 1875	21 000 „
1875 „ 1876	14 750 „
1876 „ 1877	7 000 „
1877 „ 1878	2 500 „
1878 „ 1879	500 „

Der Preis des Krapps wurde von 28 bis 32 Mark auf 6 bis 8 Mark für 50 kg herabgedrückt.

In ähnlichem Verhältniss liess der Jahresimport an Krapp und Garancin nach England nach, welcher 1869 noch einen Werth von 20 Millionen Mark hatte. Nach Perkin wurden eingeführt:

	Krapp	Garancin
1859 bis 1868	15 294 Tonnen	2277 Tonnen
1875	5 014 „	1293 „
1876	2 956 „	764 „
1877	1 935 „	443 „
1878	1 649 „	139 „

[1]) Privatmittheilung von Herrn Dr. G. Kraemer.

Der Preis sank in dieser Zeit von 1000 Mark auf 360 Mark pro Tonne Krapp und von 3000 Mark auf 1300 Mark pro Tonne Garancin. Gegenwärtig wird der Krapp nur noch in kleinen Quantitäten (für Wollfärberei) gebaut.

Aus diesen Angaben geht hervor, welchen bedeutungsvollen Einfluss die Entdeckung des künstlichen Alizarins auf den Krappbau und die Landwirthschaft und die Gewerbe im Allgemeinen gehabt hat. Die früher zur Kultur der Krapppflanze benutzten Felder wurden dem Getreidebau zurückgegeben. Die ganze Industrie des Steinkohlentheers wurde gehoben und erweitert. Auch auf andere Industriezweige wirkte die Alizarinfabrikation fördernd ein. Es entstanden, durch sie hervorgerufen, neue Fabriken zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid; das Kaliumdichromat sank im Preise und Aetznatron und chlorsaures Kalium wurden in weit grösserem Maassstabe als früher producirt. Was die Einführung des künstlichen Alizarins in die Färbereien anbetrifft, so machte dieselbe wenig Schwierigkeit, da es den Färbern und Druckern in einer Form geboten wurde, in welcher sie schon den zum direkten Aufdruck verwendbaren Krappextrakt von Pernod und Meissonier kannten. Durch das künstliche Alizarin wurde aber insofern ein bedeutender Fortschritt gemacht, als dasselbe die gleichzeitige Verwendung anderer Farbstoffe mittelst topischen Aufdrucks gestattete und so die Herstellung gefärbter Kattune wesentlich vereinfacht und gleichzeitig Dessins erzielt wurden, welche sich durch grössere Schönheit und Echtheit auszeichneten. Die gewöhnliche Krapp- oder Garancinfärberei wurde wesentlich beschleunigt und erleichtert, indem man jetzt Stücke in wenigen Minuten ausfärben kann, welche früher $1^1/_2$ bis 3 Stunden brauchten. Deshalb konnte man jetzt auch fortlaufend Stück an Stück genäht (*continu*) färben, wodurch Raum- und Dampfersparniss eintritt. Grössere Schwierigkeiten stellten sich anfangs der Einführung des künstlichen Farbstoffs in die Türkischrothfärberei entgegen.

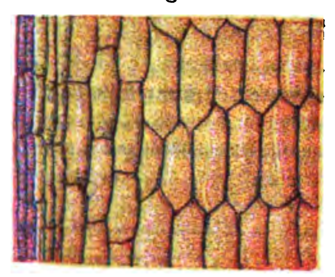
Bildung. Das Alizarin kommt ebensowenig in den oben genannten Rubiaarten in freiem Zustande vor, wie das Indigblau in den Indigo bildenden Pflanzen. Macht man einen Schnitt (Fig. 4) durch das Zellengewebe der Wurzel [1]) von *Rubia tinctorum*, so erscheint dasselbe gelb; erst nachdem man die Schnittfläche in Wasser getaucht hat, wird die rothe Färbung der Krappfarbstoffe (Fig. 5) wahrgenommen. Der Farbstoff entsteht aus der von Rochleder [2])

---

1) Vergl. Girardin, Leçons de chimie élémentaire IV (5. Aufl.) planche I ad pag. 205. — 2) Ann. (1851) **80**, 324; vergl. Zeuneck, Pogg. Ann. (1828) **13**, 261; Decaisne, J. de pharm. (1837) **24**, 424; Schunck, Ann. (1848) **66**, 174; Higgin, J. pr. Ch. (1849) **46**, 1.

aus den Wurzeln isolirten Ruberythrinsäure: $C_{26}H_{28}O_{14}$, einem Glykosid, welches bei der Einwirkung von Säuren, Alkalien oder Fer-

Fig. 4.



Frischer Schnitt durch eine Krappwurzel.

Fig. 5.



Schnitt durch eine Krappwurzel nach dem Eintauchen in Wasser.

menten unter Aufnahme von Wasser in Alizarin und Zucker übergeht.

Auf künstlichem Wege ist das Alizarin nach folgenden Methoden erhalten worden. Es entsteht durch Oxydation von α- und β-Oxyanthrachinon und daher auch beim Schmelzen derselben mit Aetznatron oder Aetzkali an der Luft oder bei Gegenwart von chlorsaurem Kalium oder Salpeter. Aus demselben Grunde wird es auf dieselbe Weise aus Anthrachinonmonosulfosäure gebildet, da diese beim Schmelzen mit Alkali zuerst in α-Oxyanthrachinon übergeht (Alizarindarstellung im Grossen).

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$3\,C_{14}H_7O_2.SO_3Na + 9\,NaOH + 2\,KClO_3 = 3\,C_{14}H_6O_2(ONa)_2 + 3\,Na_2SO_4 + 2\,KCl + 6\,H_2O.$$

Demnach verlangen 100 Thle. anthrachinonmonosulfosaures Natrium 27,84 Thle. chlorsaures Kalium.

Auf dieselbe Reaktion ist die Bildung des Alizarins beim Schmelzen von Bromanthrachinon oder Nitroanthrachinon mit Alkali zurückzuführen. Normal ist jedoch die Entstehung des Alizarins aus Dichlor- oder Dibromanthrachinon. Es bildet sich ferner durch Erhitzen von Brenzkatechin mit Phtalsäureanhydrid [1]) und koncentrirter Schwefelsäure auf 140°. Böttger und Petersen [2]) erhielten es durch Schmelzen von Nitroanthrachinon, α-Dinitroanthrachinon und α-Diamidoanthrachinon mit Aetzkali. Es entsteht ferner nach O. Widnmann [3]) durch Reduktion von Rufigallussäure mit Natriumamalgam.

---

[1]) Ber. (1874) 7, 972. — [2]) Ibid. (1871) 4, 227; Ann. (1871) 160, 145; (1873) 166, 147; vergl. Claus, Ber. (1882) 15, 1514. — [3]) Ber. (1876) 9, 856.

Darstellung. 1. Aus *Anthracen*. Das Verschmelzen des anthrachinonsulfosauren Natriums mit Aetznatron wird in starken schmiedeeisernen Druckkesseln [1]) vorgenommen, welche auf 15 bis 20 Atmosphären Druck geprüft sind. Diese Kessel sind mit einem Rührer versehen, dessen Flügel möglichst nahe an den Wänden anstreichen, um ein Ansetzen der Schmelze zu verhindern. Ausserdem enthalten die Kessel noch verschliessbare Oeffnungen zum Einfüllen von Materialien, für Thermometerrohr, Manometer, Sicherheitsventil, Abdrück- bezw. Kochrohr und eine Oeffnung zum Probenehmen. Man arbeitet mit grösseren, liegenden, ca. 8000 Liter oder kleineren ca. 2000 Liter enthaltenden, in Oelbädern stehenden Kesseln. Letztere gestatten ein rascheres Arbeiten, da man die Koncentration des Ansatzes etwas erhöhen und damit die Zeitdauer der Operation und die anzuwendende Menge Aetznatron etwas verringern kann. In den kleineren Kesseln werden vorzugsweise die feineren Marken hergestellt. Um reines Alizarin (extrablau) darzustellen, geht man entweder von reinem anthrachinonmonosulfosaurem Natrium (sogenanntes Silbersalz) aus, oder man verschmilzt dasjenige Gemenge von sulfosauren Salzen (Monosulfosäure neben etwas Disulfosäuren), welches man durch Sulfuriren aus Monosulfosäure (vergl. Band I, S. 708) erhält und trennt das erhaltene Gemisch von Alizarin und Purpurin nach der weiter unten angegebenen Vorschrift durch fraktionirte Fällung.

a) Bei der Ausführung der Operation bringt man in den Kessel 100 Thle. anthrachinonmonosulfosaures Natrium, 250 bis 300 Thle. Aetznatron, 12 bis 14 Thle. chlorsaures Kalium und so viel Wasser, als zur Verflüssigung des Gemenges gerade nöthig ist. Sodann wird der Kessel geschlossen und im Oelbade oder besser im Luftbade oder mit Gasbrennern unter Umrühren der Masse etwa zwei Tage lang auf circa 180° erhitzt. Bei Anwendung eines Luftbades kann man die Temperatur besser reguliren, und der Process geht schneller zu Ende. Nach zwei Tagen nimmt man eine Probe heraus, kocht dieselbe mit Kalkmilch und filtrirt. Wird aus dem Filtrat noch auf Zusatz von Salzsäure viel m-Oxyanthrachinon ausgefällt, so muss das Schmelzen noch fortgesetzt werden. Ist jedoch alles in Alizarin übergeführt, so wird die Schmelze durch den inneren Dampfdruck in ein Gefäss herübergedrückt, welches Wasser enthält, und wird mit letzterem durch Dampf zum Kochen erhitzt. Die gewonnene Lösung, welche so verdünnt sein muss, dass sie das specif. Gew. 1,075 bis 1,1 (= 10 bis 13° B.) besitzt, wird dann mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt. Dabei scheidet sich das Alizarin als ein gelber Niederschlag ab, welcher durch eine Filterpresse abfiltrirt und darin so lange ausgewaschen wird, bis das ablaufende Waschwasser neutral reagirt. Die aus der Filterpresse erhaltenen Kuchen werden entweder in hydraulischen Pressen noch weiter ausgepresst oder in Mischapparaten, welche mit Rührwerk versehen sind, mit der berechneten Menge Wasser zu einer gleichmässigen Paste von gewünschtem Trockengehalt zusammengerührt.

b) 300 kg anthrachinonmonosulfosaures Natron (Silbersalz), 54 kg chlorsaures Kali, 750 kg Aetznatron und 1100 Liter Wasser werden gemischt und rasch auf 160° erhitzt. Man schmilzt bei dieser Temperatur und einem Druck von 4,5 bis 5 Atmosphären circa 20 Stunden, in welcher Zeit in den meisten Fällen die Umsetzung beendet ist. Sobald eine ausgekalkte Probe sich frei von Oxyanthrachinon (s. o.) zeigt, wird die Operation unterbrochen.

---

[1]) Vergl. Wurtz, Dictionnaire de chimie, Suppl. p. 100.

Durch das Sicherheitsventil wird der Druck abgelassen, die einen dicken Brei bildende Reaktionsmasse mit Wasser verdünnt und in ein Reservoir abgedrückt. Hier wird die Lösung der Schmelze auf 4° B. gestellt und siedend heiss mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Nach dem Abkühlen wird mittelst Filterpresse abfiltrirt und durch Auswaschen von Säure und Salzen befreit. In den meisten Fällen benutzt man das überschüssige Alkali der Schmelze zum Ausfällen des Chromoxyds aus den Oxydationsmutterlaugen. Die Alizarinschmelzlösung wird dann auf 20° B. gestellt, und heiss mit Chlorcalciumlösung der Alizarinkalklack ausgefällt. Es wird filtrirt und der ausgewaschene Lack mit Wasser aufgekocht und mit Salzsäure zersetzt.

c) (Alizarin aus rohem anthrachinonmonosulfosaurem Natron) 900 kg Salze der Anthrachinonsulfosäuren — erhalten durch direktes Neutralisiren der Sulfosäure mit Soda —, 162 kg chlorsaures Kali, 1800 kg Aetznatron und 5400 Liter Wasser werden innerhalb 24 Stunden auf 160° erhitzt und bei dieser Temperatur bei circa 4 Atmosphären Druck in 36 bis 40 Stunden fertig geschmolzen. Die Weiterverarbeitung geschieht, wie unter b) angegeben, entweder durch direktes Ausfällen oder man stellt den Kalklack dar und benutzt die dabei abfallende alkalische Mutterlauge zum Ausfällen des Chromoxyds. In beiden Fällen erhält man ein gelberes Alizarin als aus reinem Silbersalz (nach a) und b). Reines Alizarin erhält man durch fraktionirte Fällung mittelst Chlorcalciumlauge. Zu diesem Zweck wird die alkalische Schmelzlösung auf 12° B. gestellt und siedend heiss so lange vorsichtig verdünnte Chlorcalciumlösung zugesetzt, bis ein Tropfen auf Fliesspapier mit rein rother Färbung ausläuft. Bei einiger Uebung lässt sich so eine scharfe Trennung erzielen. Der Kalklack, durch Filtration getrennt und mit Säure zersetzt, liefert Alizarin extrablau. Im Filtrat befindet sich neben geringen Mengen Flavopurpurin hauptsächlich Isopurpurin.

Aus 100 kg Anthrachinon werden 105 bis 110 kg Alizarin erhalten.

Auf die Darstellung des Alizarins beziehen sich einige deutsche Patente, welche jedoch keinen Werth besitzen und auch bereits erloschen sind.

Nach dem D. R.-P. Nr. 12 938 vom 11. August 1880 fällen A. Domeier und C. J. Marzell das Alizarin aus der in Wasser gelösten Schmelze durch Einleiten von schwefliger Säure aus. Die nach dem Abfiltriren des Alizarins erhaltene Mutterlauge, welche so verdünnt sein muss, dass sie 30 g Natron oder Kali im Liter Wasser enthält, wird in der Kälte mit Aetzkalk (Aetzbaryt, Strontian) behandelt, um Aetznatron zu gewinnen, welches wieder zur Alizarindarstellung dient. Aus dem ausgeschiedenen schwefligsauren Kalk (Baryt, Strontian) wird mit der bei der Reinigung des Anthrachinons abfallenden Schwefelsäure schweflige Säure bereitet.

Um das Alizarin in reinerer Form zu erhalten, versetzen die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in ihrem Patent Nr. 17 627 vom 14. Mai 1881 die Lösung der Schmelze mit den Hydraten, Chloriden oder anderen löslichen Salzen des Calciums, Strontiums, Baryums oder Magnesiums oder geben die genannten Salze der Schmelze von vornherein zu oder verschmelzen endlich die Sulfosäuren dieser Metalle. Es werden so die unlöslichen Lacke des Alizarins gewonnen, während schwefligsaure, schwefelsaure und kohlensaure Alkalien, sowie organische Substanzen in Lösung gehen. Die ersteren können durch Eindampfen des Filtrates und Krystallisation gewonnen werden. Die in den Mutterlaugen bleibenden organischen Substanzen werden durch Schmelzen mit Salpeter oder Einblasen

von Luft bei hoher Temperatur zerstört. Dabei wird Aetznatron, resp. Aetzkali erhalten.

Missrathene Alizarinschmelzen lassen sich nach dem D. R.-P. Nr. 21681 von J. Brönner durch Extraktion mit 10 Thln. eines Lösungsmittels, besonders mit Solvent Naphta, in dem von ihm patentirten Apparat reinigen.

Darstellung des Alizarins in trockenem Zustande. Die Verschickung des Alizarins in der für Färbezwecke erforderlichen Pastenform auf weite Entfernungen ist mit grossen Kosten verbunden. Man hat daher nach Methoden gesucht, Alizarin so zu präpariren, dass es in fester Form verschickt werden kann, woraus es beim Anrühren mit Wasser sich leicht wieder in Pastenform umwandeln lässt.

Derartige Verfahren sind in den beiden folgenden deutschen Patenten Nr. 36284 und 38454 angegeben.

D. R.-P. Nr. 36289 vom 2. December 1885. (Erloschen.) — Dr. Lothar Heffter. — Verfahren zur Herstellung von trockenem Alizarin, welches mit Wasser zu Brei von der Natur des Alizarins en pâte zerfällt.

Trotzdem die Nachtheile aller en pâte-Farben bekannt sind, ist es bisher noch nicht gelungen, ein trockenes Präparat von Alizarin darzustellen, welches sich ohne Weiteres vor der Anwendung in der Farbentechnik wieder en pâte verwandeln lässt. Man ist noch heute genöthigt, besonders kostspielige Fabriken zu errichten, um nach geschehener Verzollung das trockene Alizarin durch Auflösen in kaustischem Natron, Fällen mit Säuren, Filtriren, Auswaschen und Titriren des Gehaltes an Farbstoff in Alizarin en pâte von dem allgemein üblichen Gehalt von 20 Proc. an trockenem Farbstoff wieder umzuwandeln, da es nur im pateusen Zustande zu verwenden ist.

Es handelt sich bei meiner Erfindung also nicht darum, das getrocknete Alizarin fein in Wasser zu zertheilen, was unter Anwendung bekannter Hülfsmittel keine Schwierigkeiten darbieten würde, sondern darum, ein Präparat darzustellen, welches nach dem Trocknen, bei der Zertheilung in Wasser, die Färbekraft und die Eigenschaften des Alizarins en pâte besitzt.

Das Präparat wird in folgender Weise dargestellt:

Man nimmt 20- bis 30procentiges Alizarin en pâte so, wie es nach dem Aussüssen aus der Filterpresse kommt, und versetzt es, da es noch Säure enthält, welche zu seiner Präcipitation angewendet wurde, mit einem Alkali, z. B. kaustischem Natron, bis der gelbe Stich in das Bräunliche übergeht. Alsdann fügt man Essigsäure bis zum Wiedererscheinen der gelben Farbe des Alizarins hinzu und noch 2 bis 8 Proc. (auf das Gewicht des trockenen 100proc. Alizarins berechnet) eines in Wasser löslichen Salzes, z. B. Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium, schwefelsaures Kali etc. Die Wirkung beginnt schon, wenn 2 Proc. dieser fremden Bestandtheile im trockenen Alizarin enthalten sind; sie ist komplet und am schnellsten bei 8 Proc.

Sobald nämlich Essigsäure und diese Salze dem Alizarin zugefügt worden sind, wird letzteres eine viel dickere Paste, als es war. In diesem Zustande wird es am besten bei nicht über 70° C. getrocknet.

Das so getrocknete Alizarin, eine sehr leichte, poröse, stückige Masse bildend, hat die Eigenschaft, von selbst, ohne gepulvert zu sein, mit Wasser benetzt zu Brei zu zerfallen (eine Eigenschaft, welche für das Alizarin en pâte charakteristisch ist) und ist, nachdem man es mit einem weichen Pinsel durch ein geeignetes Sieb gegeben hat, direkt zum Färben und Drucken zu

gebrauchen, da es wegen seiner pateusen Beschaffenheit lange suspendirt bleibt, während auf gewöhnliche Art getrocknetes Alizarin, selbst fein gepulvert und geschlemmt, durch die feinsten Siebe als feinkörnige, nicht schlammig pateuse Masse durchgeht und nicht suspendirt bleibt. Die nach diesem Verfahren getrockneten Stücke geben ausserdem, mit Stärke und Wasser direkt angeteigt und dann gekocht, dieselben Dampfalizarinfarben, welche Alizarin en pâte liefert, von gleicher Feinvertheilung und gleicher Färbekraft.

D. R.-P. Nr. 38454 vom 7. Februar 1886. — Dr. C. Leverkus und Söhne. — Verfahren zur Darstellung von pulverigem Alizarin, das sich leicht in eine Paste verwandeln lässt.

Man vermischt z. B. 100 kg 20procentiges Alizarin mit 4 kg Glycerin, das mit seinem dreifachen Gewicht warmen Wassers verdünnt ist, wodurch die Masse äusserst voluminös wird. Man trocknet das so erhaltene Gemisch vorsichtig bei niederer Temperatur in Dampftrockenöfen und mahlt dasselbe nachher auf Kollergang oder Farbenmühle. Das so erhaltene Alizarin zergeht beim Anmachen mit Wasser zu einem Brei, der nach vorherigem Sieben sofort zum Färben und Drucken verwendbar ist.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Alizarin, Isopurpurin, Flavopurpurin oder irgend eines Gemisches von zweien oder dreien dieser Körper in Pulverform derartig vorbereitet, dass es nur eines Zusatzes von Wasser bedarf, um eine zum Drucken und Färben sofort geeignete Paste zu erhalten, die von gleicher Färbekraft ist, wie bisher gebräuchliches Alizarin, welches Verfahren darin besteht, dass 10- bis 40procentiges Alizarin mit Glycerin, Syrup, Melasse gemischt, die Mischung alsdann getrocknet und zuletzt gemahlen wird.

Darstellung reinen Alizarins aus der Paste des Handels.

Man geht von einer Paste aus, welche aus anthrachinonmonosulfosaurem Natrium erhalten wurde (Alizarin für Blaustich), löst dieselbe in verdünnter Natronlauge auf und filtrirt. Hierbei bleibt Anthrachinon zurück. Das Filtrat wird mit Chlorbaryum versetzt und zum Kochen erhitzt, wobei Alizarinbaryum sich abscheidet und durch Abfiltriren und Auswaschen in reinem Zustande erhalten werden kann. Dasselbe wird, um es zu zersetzen, in Wasser vertheilt und mit Salzsäure behandelt. Oder man leitet nach Auerbach[1]) durch die alkalische Lösung Kohlensäure, wobei das in saurem kohlensaurem Natrium schwer lösliche Alizarin sich zusammen mit Alizarinnatrium und saurem kohlensaurem Natrium abscheidet. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und liefert nach dem Zersetzen mit einer Säure orangegelbe Flocken von Alizarin, welche schliesslich getrocknet und bei 250 bis 280° sublimirt oder aus Alkohol umkrystallisirt werden.

2. Darstellung von Alizarin aus Krapp.

Die Färberröthe gedeiht am besten auf lockerem, sandigem Boden; thoniger Boden ist weniger geeignet. Die Pflanze wird durch Samen, Stecklinge oder Wurzelableger fortgepflanzt. Sie ist perennirend; ihre etwa federkieldicken, wenig ästigen Wurzeln wachsen während der Lebensdauer der

[1]) Ber. (1871) 4, 979; vergl. Ann. (1876) 183, 205.

Pflanze weiter unter Vermehrung des Gehaltes an Farbstoff, welcher sich hauptsächlich zwischen Oberhaut und Holz ablagert. Ein Hektar Land liefert durchschnittlich 3000 bis 6000 kg trockene Wurzeln. Man lässt die letzteren gewöhnlich 18 Monate, auch bis zu drei Jahren, im Orient sogar fünf oder gar sechs Jahre, im Boden. Die in den Handel kommenden, unverarbeiteten Wurzeln heissen Lizari oder Alizari. Gewöhnlich werden dieselben aber an der Sonne oder in Trockenstuben getrocknet und gemahlen. Sie bilden im zerkleinerten Zustande den Krapp. Ungereinigt gemahlene Wurzeln werden als unberaubter Krapp (garance non robée) bezeichnet. Geht dem Mahlen zuerst eine Reinigung von Erde, Wurzelfasern und Epidermis (Mullkrapp) vorher, so wird das erhaltene Pulver beraubter Krapp (garance robée) genannt. Von den Farbstoffen, die in der Wurzel ursprünglich als Glycoside enthalten sind, wurden bisher sechs genauer charakterisirt. Es sind dieses Alizarin, Purpuroxanthin, Purpurin, Purpurinhydrat, Pseudopurpurin (Purpurinkarbonsäure) und Munjistin (Purpuroxanthinkarbonsäure).

Um aus dem Krapp Alizarin darzustellen, verfährt man nach E. Kopp[1]) folgendermaassen. Die frisch geerntete und grob gemahlene Wurzel wird zuerst kalt und dann warm wiederholt mit verdünnter schwefliger Säure ausgezogen. Die schweflige Säure verhindert dabei die Einwirkung der Fermente auf die Glycoside. Das Extrakt wird hierauf mit $3^1/_2$ bis 4 Proc. Schwefelsäure versetzt und auf 35 bis 40° erwärmt. Dabei zersetzen sich die Glycoside des Purpurins und Pseudopurpurins, und es scheiden sich diese beiden Substanzen ab. Der Niederschlag, welchen man auch als Kopp's Purpurin bezeichnet, wird abfiltrirt, und die Lösung zum Kochen erhitzt, wobei sich das Glycosid des Alizarins zersetzt und letzteres, mit grüner organischer Substanz gemengt, sich (als sogenanntes grünes Alizarin) abscheidet. Der Niederschlag wird zuerst, um einen gelben Farbstoff zu entfernen, mit verdünnter Salzsäure, darauf mit reinem Wasser ausgewaschen und schliesslich bei 70° getrocknet. Durch Extraktion mit Alkohol, Holzgeist oder Kohlenwasserstoffen wird das Alizarin ausgezogen.

Um reines Alizarin aus rohem Krappalizarin, welches 30 Proc. Purpurin enthält, zu gewinnen, wird das Rohprodukt nach Rosenstiehl[2]) sieben Stunden mit verdünnter Alkalilauge auf 200° erhitzt. Das Purpurin wird dabei zerstört. Den aus Alizarin bestehenden Rückstand krystallisirt man mehrmals aus Alkohol um.

Krapppräparate[3]). Ausser dem Krapp werden seit längerer Zeit sogenannte Krapppräparate in den Handel gebracht, welche aus Krapp dargestellt werden, um bei dem Färben störende Substanzen zu zerstören und die Färbekraft zu erhöhen. Als solche Präparate sind 1. schon die oben erwähnten, nämlich Kopp's Purpurin und das grüne Alizarin zu erwähnen. Das erstere enthält wesentlich Pseudopurpurin (Purpurinkarbonsäure) neben etwas Purpurin, Purpuroxanthin und Munjistin; es hat aber nur wenig praktische Anwendung gefunden. Das grüne Alizarin färbt zwar sehr gut und echt, bewährt sich aber nicht sehr für Druck und wurde wegen seines hohen Preises nicht viel gebraucht. 2. Garancin. Dieses zuerst von Robiquet und Colin 1828 dargestellte Präparat wird in der Art gewonnen, dass man zuerst Krapp mit sehr schwacher Säure macerirt, dann abfiltrirt

---

[1]) Jahresb. f. Ch. 1867, 955. — [2]) Bull. soc. chim. (1875) **23**, 157. — [3]) Lunge, Neues Handwörterbuch (1881) **3**, 1138; Bolley, Spinnfasern etc. S. 117; Auerbach, Das Anthracen, 2. Aufl., S. 129; Post, Grundriss der chemischen Technologie **2**, 457.

und auspresst. Das ablaufende, saure, zuckerhaltige Wasser wird auf Spiritus (Krappspiritus) verarbeitet. Der Rückstand wird sodann mit koncentrirter Schwefelsäure gemischt und einige Stunden durch Dampf auf 100° erhitzt. Hierauf verdünnt man mit Wasser, filtrirt, wäscht den Rückstand aus und trocknet ihn. Die Ausbeute beträgt 34 bis 37 Proc. vom Krapp; die Färbekraft des Garancins ist vier- bis sechsmal so gross. Das Garancin giebt ein reineres, aber unbeständigeres Roth als Krapp oder Krappblumen (s. u.) und ein schlechteres Violett. In Vaucluse wurden früher neun bis zehn Millionen Kilogramm Krapp jährlich auf Garancin verarbeitet. 3. Krappblumen (*fleurs de garance, madder-flower*) ist ein häufig angewendetes Krapppräparat, welches 1851 von Julien dargestellt wurde. Es wird durch Maceriren von Krapp mit verdünnter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, Filtriren, Auswaschen und Trocknen erhalten. Das Filtrat enthält eine Zuckerlösung, aus welcher Krappspiritus (s. o.) bereitet werden kann. 4. Garanceux, zuerst 1843 von Steiner und Schwarz dargestellt, wird durch Behandeln von Krapprückständen der Färbereien mit verdünnter und dann mit koncentrirter Schwefelsäure gewonnen. 5. Pincoffin (*alizarine commerciale*) entsteht nach Pincoffs (1854) durch Erhitzen von gutem, neutralem Garancin auf 150 bis 200°. Dabei wird das Purpurin theilweise zerstört und ein reineres Alizarin erhalten.

Sämmtliche Krapppräparate mit Ausnahme der nach Kopp's Methode gewonnenen Substanzen enthalten gleichzeitig Alizarin und Purpurin, einige auch Purpurinkarbonsäure.

Was das Färbevermögen verschiedener Krapppräparate und des künstlichen Alizarins im Verhältniss zu dem des Krapps anbetrifft, so ist:

1 Thl.	Krappblumen	äquivalent	2	Thln.	Krapp
1 „	Pincoffin	„	4	„	„
1 „	Garancin	„	4 bis 6	„	„
1 „	Kopp's Purpurin . . .	„	10	„	„
1 „	grünes Alizarin	„	32 bis 36	„	„
1 „	künstliches Alizarin . .	„	90	„	„

Eigenschaften. Das Alizarin ist in kaltem Wasser fast unlöslich, besser wird es von Wasser, welches über 150° erhitzt ist, aufgenommen. Nach Schützenberger und Mathieux-Plessy lösen 100 g Wasser bei

100°	0,031 g	Alizarin
150°	0,035 „	„
200°	0,820 „	„
225°	1,700 „	„
250°	3,160 „	„

Von Alkohol, Aether, Holzgeist, Benzol und Homologen, Aceton, Petroleum, Glycerin oder Eisessig wird es, besonders beim Erhitzen, leicht mit gelber Farbe gelöst. Von kaltem Alkohol oder Schwefelkohlenstoff wird es nur wenig aufgenommen. Die genannten Kohlenwasserstoffe lösen es um so besser, je höher ihr Siedepunkt liegt. Diesen Lösungen kann das Alizarin durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge entzogen werden. Es sublimirt in langen, glänzenden, rothen oder rothgelben Nadeln. In derselben Form krystallisirt es

aus Alkohol oder Wasser. Aus wasserhaltigem Aether oder verdünntem Alkohol wird es bisweilen in dem Mussivgold ähnlichen Schüppchen erhalten, welche 3 Mol. Krystallwasser enthalten, die bei 100° weggehen. Es schmilzt bei 289 bis 290°.

Wird Alizarin mit starkem Ammoniak mehrere Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf etwa 200° erhitzt, so geht es in Alizarinamid[1]): $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO[1]\\ [2]CO[2]\end{matrix}\right\}C_6H_2\left\{\begin{matrix}[4]OH\\ [3]NH_2\end{matrix}\right.$, über, woraus mit salpetriger Säure m-Oxyanthrachinon entsteht.

Bei der Oxydation mit Braunstein oder Arsensäure und Schwefelsäure geht das Alizarin in Purpurin über. Verdünnte Salpetersäure erzeugt beim Kochen Phtalsäure und Oxalsäure. Rauchende Salpetersäure bildet Nitropurpurin. Wird Alizarin in Schwefelsäure gelöst und mit salpetrigsaurem Kalium oder salpetriger Säure behandelt, so entsteht Anthrachinon. Lässt man salpetrige Säure auf trocknes oder in Nitrobenzol gelöstes Alizarin einwirken, so entsteht Nitroalizarin.

Koncentrirte Schwefelsäure löst das Alizarin in der Kälte ohne Veränderung auf und greift es auch beim Erwärmen schwer an. Rauchende Säure verwandelt es beim Erwärmen in eine Sulfosäure.

Wird Alizarin in einer alkalischen Lösung mit Zinnchlorür behandelt, so entsteht neben m-Oxyanthrachinon der Hauptsache nach ein Hydroalizarin. Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird es in Anthracen umgewandelt (Ausbeute 30 Proc., berechnet 74 Proc.). Zinkstaub und Ammoniak führen es nach Römer[2]) in Desoxyalizarin:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(OH)\\ |\\ CH\end{matrix}\right\}C_6H_2(OH)_2,$$ über.

Das Desoxyalizarin wird nach C. Liebermann[3]) von der Fabrik von Jaffé und Darmstädter unter dem Namen Anthrarobin als therapeutisches Ersatzmittel des Chrysarobins gegen Hautkrankheiten in den Handel gebracht. C. Liebermann schreibt darüber, wie folgt:

Das käufliche Anthrarobin bildet ein gelblichweisses Pulver, welches sich in trockenem Zustande an der Luft sehr gut hält. In Wasser und wässerigen Säuren ist es unlöslich, dagegen löst es sich mit der grössten Leichtigkeit schon in der Kälte in verdünnten wässerigen Alkalien, Ammoniak und auch Erdalkalien mit braungelber Farbe auf. Diese Lösungen sind aber nicht beständig; mit der grössten Begierde absorbiren sie, zumal die der fixen Alkalien, den Sauerstoff der Luft, wobei die Farbe der Lösung durch Grün in Blau und schliesslich in Alizarinviolett übergeht. Anthrarobin ist in Benzol und Chloroform schwer löslich, seine Löslichkeit in Eisessig und namentlich in Alkohol ist aber viel grösser als die des Chrysarobins. 5 Thle. Alkohol von 90 bis 95 Proc. genügen, es auch in der Kälte gelöst zu halten. Das technische Produkt löst sich mit braungelber Farbe. Am besten löst man es in kochendem Alkohol; langes Kochen ist wegen Zersetzlichkeit der

---

[1]) Ann. (1876) 183, 206. — [2]) Ber. (1881) 14, 1259. — [3]) Ibid. (1888) 21, 450.

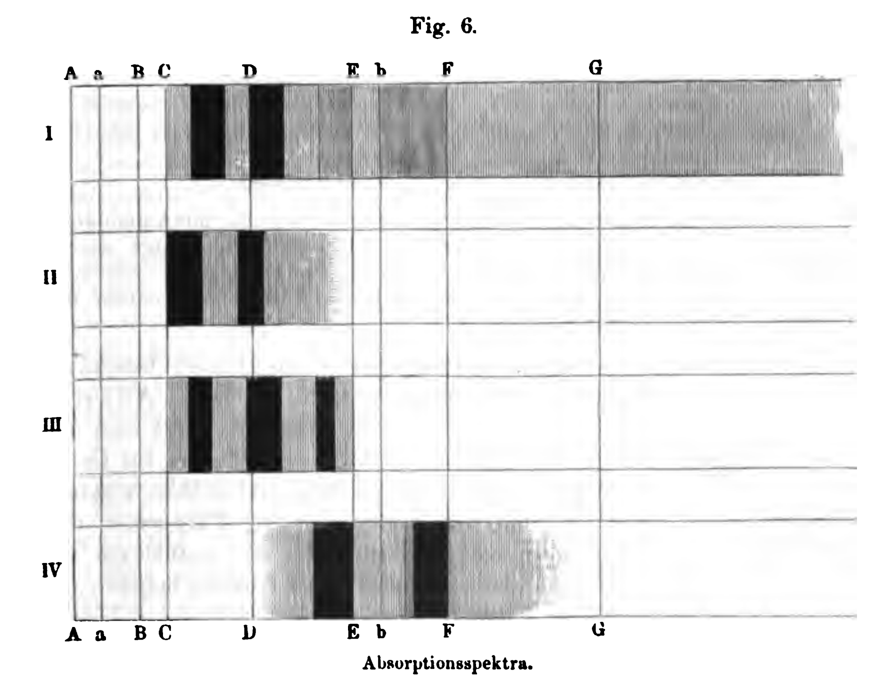
Substanz zu vermeiden. Mit Glycerin lässt sich die alkoholische Lösung verdünnen, ohne dass die Substanz ausfällt.

Nach Behrend[1]) lassen sich mit Anthrarobin dieselben Krankheiten heilen, welche durch Chrysarobin geheilt werden. Die Wirkung des Anthrarobins steht der des Chrysarobins etwas nach, ist aber intensiver als die der Pyrogallussäure. Vor dem Chrysarobin hat das Anthrarobin den Vorzug, dass es keine Hautentzündung erzeugt, dass man es daher auf dem Kopfe und im Gesicht anwenden kann. Die Haut färbt es schwach braun. Ein weiterer Vorzug besteht darin, dass die Flecke, welche das Anthrarobin auf der Wäsche erzeugt, durch Seife und Soda entfernt werden können, während dies für die durch Chrysarobin entstehenden Flecke nicht der Fall ist.

Wird Alizarinnatrium (s. o.) mit Jodäthyl auf 120° erhitzt, so entsteht das in Wasser unlösliche Diäthylalizarin: $C_{14}H_6(O.C_2H_5)_2O_2$. Essigsäureanhydrid oder besser ein Gemenge von Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium erzeugt das bei 160° schmelzende Diacetylalizarin. Mit Benzoylchlorid wird Dibenzoylalizarin erhalten.

Salze. Das Alizarin verhält sich gegen Basen wie eine schwache, zweibasische Säure, indem die beiden Wasserstoffatome der beiden Hydroxyl-

Fig. 6.



Absorptionsspektra.

I Alizarin in alkoholischem Kali. — II Oxyanthrachinonsulfosäure in alkoholischem Kali. — III Oxyanthrachinonsulfosäure in wässerigem Kali. — IV Purpurin in schwefelsaurer Thonerde.

---

[1]) Ber. (1888) 21, 451.

gruppen durch Metalle ersetzbar sind. Die Salze der Alkalien und das Ammoniumsalz sind in Wasser und Alkohol leicht mit schön violetter Farbe (Unterschied von Purpurin) löslich, wenig löslich in starker Kalilauge und Salzlösungen, unlöslich in Aether. Ihre wässerigen und alkoholischen Lösungen zeigen ein sehr charakteristisches Absorptionsspektrum (Fig. 6, a. v. S.) mit einem dunklen Streifen im Gelb, einem schmäleren zwischen Roth und Orange und einem schwer sichtbaren bei E. (Stokes, Perkin[1]), Böttger und Petersen[2]), Vogel[3]).

Die alkalischen Erden und die schweren Metalle geben mit Alizarin in Wasser unlösliche Salze, welche violett, roth, rosa, braun oder schwarz gefärbt sind. Man kann sie entweder durch direkte Vereinigung von Alizarin mit den betreffenden Basen oder durch Fällen des Ammonium-, Kalium- oder Natriumsalzes mit Metallsalzen erhalten. Die Färbungen dieser Niederschläge sind aus folgender Tabelle zu entnehmen.

Magnesiumsalz	violett
Calciumsalz	purpurroth
Barymsalz	„
Strontiumsalz	rothviolett
Aluminiumsalz	rosenroth
Chromsalz	bräunlichviolett
Eisenoxydulsalz	schwärzlichviolett
Eisenoxydsalz	braunschwarz
Kupfersalz	bräunlichviolett
Bleisalz	purpurroth
Zinnoxydulsalz	röthlichviolett
Zinnoxydsalz	violett
Quecksilbersalz	schwarzviolett

Bei der Zeugfärberei und Kattundruckerei lässt man die mit Aluminium-, Eisen-, Zinn- oder Chromoxyd entstehenden, gefärbten Niederschläge, welche gegen Licht und Seife sehr beständig sind, auf der Faser selbst entstehen, indem man die Zeuge vor der Behandlung mit Alizarin mit Salzen der genannten Metalle beizt.

Handelsprodukt. Man unterscheidet im Handel besonders zwei wesentlich verschiedene Sorten von Alizarin, welche als Alizarin mit Blaustich (blaustichiges Alizarin, Alizarin für Blau) und als Alizarin mit Gelbstich (gelbstichiges Alizarin, Alizarin für Gelb) bezeichnet werden. Nur das erstere dieser Präparate enthält wirklich Alizarin: $C_{14}H_6(OH)_2O_2$, und nur zuweilen wenig Purpurine; das zweite besteht aus Isopurpurin oder Flavopurpurin, oder enthält ein Gemenge beider, welchem bisweilen auch noch etwas Alizarin beigemengt ist. Die Bezeichnung dieser Produkte rührt daher, dass Thonerdebeizen durch chemisch reines Alizarin blauroth, durch die Purpurine hingegen gelbroth gefärbt werden. Ausserdem bezeichnet man die Alizarinsorten in den einzelnen Fabriken noch mit besonderen Handelsmarken. Die Badische Anilin- und Sodafabrik[4]) bringt von Blaustichsorten

[1]) Ann. (1871) 158, 319. — [2]) Ibid. (1871) 160, 159. — [3]) Praktische Spektralanalyse S. 261. — [4]) Privatmittheilung.

das reine Alizarin als *Alizarin V^{I}*, das mit wenig Purpurinen gemischte als *Alizarin V^{IIa} bläulich*, *V^{IIa} gelblich*, *V^{II}* und *V^{III}* in den Handel. Reines Alizarin heisst ausserdem bei den Farbwerken, vormals Meister, Lucius und Brüning und bei C. Neuhaus: *Alizarin I*, bei den Farbenfabriken, vormals Fr. Bayer u. Co.: *Alizarin Ie*, bei der Gesellschaft für chemische Industrie: *Alizarin V*, bei C. Leverkus u. Söhnen: *Alizarin Ia*.

Die Farbstoffe werden in Gestalt von Pasten in den Handel gebracht, welche gegenwärtig 20 Proc. (früher meistens 10 Proc.) Trockengehalt besitzen. Zum Verschicken auf weitere Entfernungen stellt man auch Pasten von 40 bis 60 Proc. Trockengehalt dar. Jedenfalls wäre es am besten, die Paste möglichst koncentrirt zu machen oder das Alizarin in fester Form in den Handel zu bringen, da alsdann die unnöthige Fracht für das Wasser erspart würde. Leider lässt sich jedoch eine Paste, welche etwa 80 bis 90 Proc. Farbstoff enthält, nur schwierig mit Wasser zu einer gleichmässigen Masse verdünnen, und der Farbstoff färbt gebeizte Zeuge nur schwierig an.

Um die Alizarinfarbstoffe in fester Form in den Handel bringen zu können und trotzdem die volle Färbekraft derselben zu erhalten, schlugen Simpson, Brooke und Boyle (engl. Patent) vor, die alkalische Lösung der Farbstoffe mit Kalkwasser auszufällen, den entstehenden Niederschlag abzufiltriren, gut auszuwaschen und zu trocknen. Das trockne Pulver ist äusserst fein, kaum fühlbar, allein das Färbevermögen, welches gegenüber dem reinen Farbstoff 70 Proc. betragen soll, ist kaum 40 Proc., und auch ein Zusatz von Essigsäure vermag nicht allen Farbstoff beim Färben frei zu machen. (Vergl. auch oben die Patente Nr. 36 289 und 38 454.)

Der aus der Krappwurzel gewonnene Farbstoff kommt entweder als Krapp oder in Form von Krapppräparaten in den Handel.

Erkennung und Bestimmung. Bei einer guten Paste muss der Niederschlag sehr fein sein und darf sich also nicht schnell absetzen. Hat er sich bei längerem Stehen zu Boden gesetzt, so muss man beim Schütteln oder Umrühren leicht wieder eine gleichmässige Suspension erhalten. Bringt man eine Probe auf ein Filter, so darf die durchlaufende Flüssigkeit nur hellgelb, nicht braun oder gar bläulich sein und nur schwach sauer reagiren. In Sodalösung muss sich die Paste vollständig auflösen. Etwa vorhandenes Anthrachinon oder m-Oxyanthrachinon bleiben ungelöst. Zur Unterscheidung des Alizarins von Flavopurpurin, Isopurpurin und Purpurin dienen folgende Merkmale. Die Blaustichmarken sind meistens dunkler gefärbt wie die Gelbstichsorten. Es lösen sich in Kali- oder Natronlauge:

Alizarin mit blauvioletter Farbe, Isopurpurin mit violetter Farbe, Flavopurpurin mit purpurrother Farbe, Purpurin mit rother Farbe. Von koncentrirter Schwefelsäure wird Anthrapurpurin mit rothbrauner, Flavopurpurin mit rothvioletter Farbe gelöst. — Zur Unterscheidung von Alizarin, Isopurpurin und Flavopurpurin benutzt man nach Schunck und Römer[1]) das verschiedene Verhalten dieser Substanzen bei der Sublimation. Unter 160° sublimirt Alizarin, bei 160° Flavopurpurin, bei 170° Isopurpurin. Erhitzt man z. B. das zu untersuchende Gemenge im Luftbade bei 140° zwischen zwei durch einen wenige Millimeter dicken Bleiring getrennten Glasplatten, so verflüchtigt sich nur Alizarin und kann sogar auf diese Weise quantitativ bestimmt werden. Isopurpurin und Flavopurpurin können in einem bei 170° erhaltenen Sublimat unter dem Mikroskop erkannt werden, indem das Isopurpurin in derben, wohl ausgebildeten Krystallen, das Flavopurpurin in feinen, rothgelben Nädelchen sublimirt. Beide Substanzen können übrigens auch leicht durch Benzol getrennt werden, indem das Isopurpurin fast unlöslich in diesem Lösungsmittel ist, während das Flavopurpurin leicht von demselben aufgenommen wird. Um geringe Mengen von Alizarin im Purpurin nachzuweisen, setzt man die alkalische Lösung des letzteren der Luft aus, bis sie fast farblos geworden ist, versetzt dann mit Salzsäure, nimmt den Niederschlag mit Aether auf und prüft das in Aether Gelöste durch das Spektroskop. Der Nachweis gelang nach Schunck und Römer[2]) noch mit 5 mg eines Gemenges, welches 1 Proc., also 0,0005 g, Alizarin enthielt. Er beruht darauf, dass das Purpurin in alkalischer Lösung schnell zerstört wird, während Alizarin beständiger ist. — Um künstliches Alizarin von Krappextrakt zu unterscheiden, wendet Goppelsröder[3]) einestheils die Sublimation an und untersucht das Sublimat unter dem Mikroskop auf Anthrachinon. Anderentheils zieht er den Farbstoff mit heisser, koncentrirter Alaunlösung aus, lässt erkalten und filtrirt nach dem Ausscheiden des Alizarins nochmals. Ist das Präparat Krappextrakt, so wird die Flüssigkeit die Fluorescenzerscheinungen des Purpurins zeigen. Bei Alizarinpaste ist keine Fluorescenz zu beobachten.

Das Anthrachinon ist in jedem künstlich dargestellten Handelsalizarin vorhanden; es kann durch Reduktion der Anthrachinonsulfosäuren entstanden sein:

$$C_{14}H_7(SO_3Na)O_2 + H_2 = SO_3NaH + C_{14}H_8O_2.$$

In der Schmelze wird es zum Theil zu Oxanthranol reducirt, gelangt als solches beim Auslaugen mit Wasser in Lösung und scheidet sich beim Stehen derselben aus.

---

[1]) Ber. (1880) 13, 42. — [2]) Ibid. (1877) 10, 175. — [3]) Dingl. (1878) 228, 96.

Der auf der Faser befindliche Farbstoff zeichnet sich durch seine grosse Widerstandsfähigkeit gegen Reagentien aus. Beim Seifen wird die Farbe lebhafter. Von einem mit Krapp gefärbten Zeuge wird durch Kochen mit einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde der Farbstoff mit gelbgrüner Fluorescenz (von Purpurin herrührend) abgezogen. — Bringt man einen mit den in Rede stehenden Farbstoffen gefärbten oder bedruckten Stoff einige Zeit lang in eine alkalische Lösung von Kaliumferricyanid, so bleiben die Lacke von Alizarin und Flavopurpurin und der Thonerdelack von Isopurpurin unverändert. Hingegen werden der Eisenlack von Isopurpurin und die Lacke von Purpurin zerstört.

Die Bestimmung[1]) des Farbstoffes in der Paste geschieht durch Ermittelung des Trockengehaltes und durch Probefärben.

Um den Trockengehalt zu bestimmen, bringt man eine abgewogene Menge der gut gemischten Paste in eine gewogene Schale oder auf ein gewogenes Uhrglas und erwärmt sie im Luftbade bei etwa 105° bis zum konstanten Gewicht. War die Paste schlecht ausgewaschen, so bildet sich an der Wand der Schale oder des Uhrglases ein Salzrand. Die trockne Masse soll hellgelb und nicht dunkelbraun sein und soll nicht mehr als 1 Proc. Asche enthalten. In der Asche soll vor Allem kein Eisen und kein Kalk zugegen sein; etwas Kochsalz oder Glaubersalz wird man wohl immer finden. Die Veraschung führt man am zweckmässigsten unter Zusatz von etwas Salpetersäure aus.

Um die Ausgiebigkeit der Paste zu untersuchen, wird das Probefärben vorgenommen. Diejenige Paste, welche bei dem niedrigsten Trockengehalte das grösste Färbevermögen, dieselbe Reinheit der Nüance vorausgesetzt, zeigt, ist die beste. Man wägt etwa 0,5 g der zu prüfenden Paste ab, und setzt zu dem Färbebade zweckmässig kleine Mengen von Türkischrothöl (s. u.) und essigsaurem Kalk und ferner eine bestimmte Menge, z. B. 0,5 Liter, destillirtes Wasser. Farben für Druckproben werden nach verschiedenen Recepten dargestellt. Z. B. druckt man ein Gemenge von 100 g Traganthschleim (etwa 60 bis 65 g in 1 Liter Wasser), 100 g Wasser, 25 g essigsaurer Thonerde von 10° B., 5 g essigsaurem Kalk von 10 bis 12° B., 5 g Essigsäure und 80 g Paste auf, dämpft etwa $^3/_4$ Stunden in einem Dampfkasten und wäscht nachher. Eventuell wird auch ein Aviviren vorgenommen.

Verwendung. Das Alizarin dient sowohl direkt zum Färben und Drucken[2]) und zur Bereitung von Lacken, als auch zur Darstellung von Nitroalizarin, Alizarinsulfosäure, Alizarinblau und von künstlichem Purpurin.

---

[1]) Gnehm in Post's chemisch technischer Analyse S. 994. — [2]) Lunge, Neues Handwörterbuch der Chemie 3, 1137; Post, Grundriss der chemischen Technologie 2, 596; Bersch, Anilinfarben S. 434; Prud'homme, Chem. Ind. (1881) 4, 150; Gottlieb Stein, Dingl. pol. J. (1882) 244, 311; die Bleicherei, Druckerei, Färberei und Appretur der baumwollenen Gewebe. (Braunschweig, Friedrich Vieweg u. Sohn 1883).

Die Principien der **Färberei** und **Druckerei** mit Alizarin sind in grossen Zügen bereits oben angegeben worden. In allen Fällen handelt es sich darum, auf der Faser ein unlösliches Salz des Alizarins, meistens Thonerde-, Eisen- oder Chromsalz[1]), zu befestigen. Zu diesem Behuf wird das möglichst weiss gebleichte Zeug mit einem löslichen Salz der betreffenden Metalle, meistens dem Acetat, gebeizt. Eine schwache Thonerdebeize liefert Rosa, eine stärkere Roth, eine schwache Eisenbeize Violett, eine starke Schwarz, eine Chrombeize oder ein Gemenge von Eisenbeize und Thonerdebeize liefert Braun.

An dieser Stelle muss hervorgehoben werden, dass Thonerde, Eisenoxyd oder Chromoxyd allein mit Alizarin entweder keine oder nur sehr mangelhafte Färbungen geben und dass zur Hervorbringung echter und schöner Farben die Anwesenheit von **Kalksalzen** nothwendig ist. Diese Thatsache ist bereits seit langer Zeit bekannt, jedoch erst in neuerer Zeit auf Grund wissenschaftlicher Untersuchungen richtig interpretirt worden.

Bereits am Ende des vorigen Jahrhunderts bemerkte **Hausmann**[2]), dass er nach seiner Uebersiedelung nach dem Elsass aus der Normandie, wo er beim Färben echtes Krapproth erhalten hatte, mit dem kalkarmen Wasser der Vogesen anfangs dasselbe Roth nicht mehr hervorbringen konnte. Er erreichte jedoch seinen Zweck, als er Kreide in das Färbebad that. Letztere war bei dem kalkarmen, aber säurereichen Holländer- und Elsässer-Krapp, welchen er benutzte, um so nothwendiger. Man nahm jedoch an, dass die Kreide nur neutralisirend wirkte. Auch F. F. **Runge**[3]) hob die Wichtigkeit eines Zusatzes von Kreide zur Erzielung schöner und echter Farben hervor. **Persoz**, **Schlumberger** und D. **Köchlin** zeigten, dass Kalk mit Thonerde ein Doppelmordant giebt, welches sich mit dem Farbstoff auf der Faser vereinigt. A. **Rosenstiehl**[4]) wies nach, dass beim Färben mit Alizarin und Purpurin bessere Resultate erhalten werden, wenn man zu dem Bade eine äquivalente Menge Calciumbicarbonat oder besser Calciumacetat hinzusetzt.

Genauere wissenschaftliche Untersuchungen über die Wirkungen der Kalksalze in der Alizarinfärberei liegen von L. **Liechti** und W. **Suida**[5]) vor. Letztere erhielten im Wesentlichen folgende Re-

[1]) L. **Liechti** und G. **Ullrich**, vergl. Zeitschrift für die chemische Industrie (1887) **1**, 101, stellten Versuche über die Anwendung der **Nickelbeizen** in der Baumwollfärberei und Baumwolldruckerei an. Auf Grund derselben empfahlen sie derartige Beizen für Fälle, in denen es sich darum handelt, echte Farben in lichten Tönen herzustellen. Von den Nickelsalzen bewährte sich für die Färberei am besten Nickelammoniumchlorid, für den Druck Nickelnitratacetat. — [2]) **Lauber**'s Handbuch des Zeugdrucks **2**, 7. — [3]) Chemisch-technische Monographie des Krapps; Berlin 1835. — [4]) Ber. (1876) **9**, 192. — [5]) Mittheilungen des technologischen Gewerbe-Museums zu Wien (1885) **2**, 1; (1886) **3**, 1.

sultate. Reines Aluminiumhydroxyd wird weder als solches noch auf der gebeizten Faser bei Abwesenheit von Kalkverbindungen angefärbt. Normales Aluminiumalizarat ist ein in Wasser, Alkohol und Ammoniak löslicher Körper. Basische Aluminiumalizarate sind in Wasser und Alkohol unlöslich, in Ammoniak um so schwerer löslich, je basischer sie sind. Normales Calciumalizarat ist ein schwer löslicher krystallinischer Körper, der durch Säuren (auch Oelsäure) leicht zerlegt wird. Saure und basische Calciumalizarate sind in kaltem Wasser und Ammoniak löslich; beim Erwärmen der Lösungen entsteht rasch normales Alizarat. Alizarin, im Ueberschuss angewendet, verhindert die Fällung von Aluminiumsalzen durch Ammoniak. Aluminium-Calciumalizarate, durch Färben von Aluminiumhydroxyd mit Alizarin bei Gegenwart von Calciumsalzen erhalten, sind in Wasser unlösliche, in Ammoniak zum Theil lösliche Körper. Auf den meisten türkischroth oder alizarinroth gefärbten Zeugen ist ein grosser Ueberfluss von Thonerde gegenüber Kalk und Alizarin nachzuweisen. Bei nicht berücksichtigter Thonerdemenge nimmt mit Thonerde gebeizter Stoff beim Färben in Alizarin und Calciumacetat auf 1 Molekül Alizarin $^1/_3$ Molekül Kalk auf. Der wahrscheinlichste Ausdruck für das Normalalizarinroth (ungeseift) ist

$$(Al_2O_3)(CaO)(C_{14}H_6O_3)_3(H_2O).$$

Für das Alizarinviolett ergab sich die Formel

$$(Fe_2O_3)(CaO)(C_{14}H_6O_3)_3(H_2O).$$

Die Chromikalkalizarate verhalten sich ähnlich den Eisen- und Aluminiumkalkalizaraten, weisen jedoch keine bestimmt nachweisbaren konstanten Verhältnisse auf.

Beizen (Mordants). Ueber die Darstellung der in der Alizarinfärberei gebrauchten Beizen[1]) mag hier Folgendes eingeschaltet sein. Essigsaure Thonerde wird aus schwefelsaurer Thonerde und essigsaurem Blei oder durch Auflösen von frisch gefällter Thonerde in starker Essigsäure erhalten. Salpetersaure Thonerde stellt man aus Alaun und salpetersaurem Blei dar. Essigsaurer Kalk wird durch Auflösen von frisch gebranntem, reinem Kalk in Essigsäure von 6° B. bereitet. Rhodanaluminium bildet sich aus Rhodanbaryum und schwefelsaurer Thonerde. Oxalsaures Zinnoxyd entsteht durch Behandeln von gefälltem Zinnoxydhydrat mit krystallisirter Oxalsäure. Weinsaures Chromoxyd erhält man durch Einwirkung von Weinsäure auf saures chromsaures Kali. Für Violett verwendet man käufliches holzessigsaures Eisen von 14° B. oder das Produkt der Doppelzersetzung

[1]) G. Stein, die Bleicherei, Druckerei etc. S. 53; Lauber's Handbuch des Zeugdrucks 2, 7. — Nähere Untersuchungen über Beizen vergl. besonders L. Liechti und W. Suida, Mittheilungen des technologischen Gewerbemuseums in Wien (Sektion für Färberei etc.) (1883) 1, 3; M. Schur, ibid. (1884) 1, 35; L. Liechti und H. Schwitzer, ibid. (1885) 2, 27; E. Kutschera und A. Utz, ibid. (1886) 3, 110.

aus Eisenvitriol und essigsaurem oder holzessigsaurem Blei oder die Lösung von gefälltem Eisenoxyduloxydhydrat in Essigsäure von 7,5° B. Essigsaures Chrom wird durch Zersetzen von gleichen Theilen Bleiacetat mit Chromalaun oder aus gefälltem Chromoxydhydrat und koncentrirter Essigsäure erhalten.

A. Färben der Baumwolle.

Beim Färben und Bedrucken der Baumwolle (Kattun) sind zwei Methoden zu unterscheiden, je nachdem nämlich die Farbe unter Mithülfe einer Oelbeize hervorgerufen wird oder nicht. Im letzteren Falle spricht man von der gewöhnlichen Alizarin- oder Krappfärberei, resp. gewöhnlichen Alizarin- oder Krappdruckerei und von gewöhnlichem oder Ordinärroth, Ordinärviolett etc. Die zweite Methode wird als Türkischrothfärberei, Adrianopel-, auch Indischrothfärberei, resp. Türkischrothdruckerei und die Farbe als Türkischroth bezeichnet.

1. Gewöhnliche Alizarinfärberei.

a) *Färberei.*

Das mit Thonerde-, Chrom- oder Eisenbeize versehene Zeug wird im Krappbade oder in einem aus künstlichem Alizarin bereiteten Bade (1 kg Alizarin auf ca. 140 Liter Wasser) unter Zusatz von etwas Calciumacetat zuerst bei niedriger und dann immer steigender Temperatur ausgefärbt. Bei Anwendung von Krapp oder Krappblumen beginnt man mit 40 bis 60° und geht schliesslich bis auf 95°, um die vorhandenen Glycoside zu zersetzen. Nach dem Ausfärben folgt bei Roth eine Behandlung mit heissen Seifenbädern und Zinnsalz, das Aviviren, um braune Farbstoffe zu entfernen. Bei Violett genügt auch schon eine Behandlung mit schwacher Chlorkalklösung.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik[1]) empfiehlt zum Färben von Alizarinfarben auf Baumwolle (Chlorchrombeize) folgendes Verfahren. Die durch Kochen mit Krystallsodalösung gereinigte und gut ausgewaschene Baumwolle wird durch zwei- bis dreitägiges Einlegen in eine Lösung von Chlorchrom von 20° B., die mit 10 Proc. Glycerin versetzt ist, gebeizt. Man wäscht nach starkem Auswinden in fliessendem Wasser gut aus und färbt, ohne zu trocknen. Die Waare wird kalt in das Färbebad eingebracht und $^1/_4$ Stunde kalt umgezogen, dann erwärmt man innerhalb einer Stunde zum Kochen. Nach $^1/_2$stündigem Sieden setzt man dem Bad pro Liter Wasser 1 ccm Essigsäure von 7° B. zu. Für Alizarinroth, Alizarinorange, Alizarin-Marron und Anthracenbraun unterbleibt der Zusatz von Essigsäure.

---

[1]) Privatmittheilung der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

Nach weiterem einstündigem Kochen ist der Farbstoff vollständig fixirt und das Bad ausgefärbt. Die Waare wird gut gewaschen und 1/2 Stunde bei 60° mit einer Seifenlösung von 10 g in 1 Liter Wasser geseift.

G. Stein[1]) berichtet über das Violett- und Braunfärben mit Alizarin wie folgt. Die Violettartikel, welche durch Färben erzeugt werden, haben immer ein lebhafteres Ansehen wie die durch Druck (s. u.) hergestellten. Meistens befindet sich neben diesem Lila noch Schwarz; letzteres ist dann entweder Anilinschwarz oder ein Schwarz aus Blauholz und holzsaurem Eisen.

Lila.

6 125 g	gebrannte Stärke (dunkel),
372 „	Holzessig von 4° B.,
387 „	holzessigsaures Eisen von 10° B.,
1 634 „	gebrannte Stärke (hell). Dazu gegeben
39 „	gebrannter Kalk,
279 „	arsenige Säure,
243 „	Kupfervitriol und
921 „	Wasser
10 000 g.	

Schwarz.

2 766 g	holzessigsaures Eisen von 10° B.,
2 766 „	Blauholzextrakt von 10° B.,
645 „	Wasser,
1 344 „	Essigsäure von 6° B.,
2 904 „	gebrannte Stärke. Die Masse wird gekocht und auf
10 000 g	gestellt.

Nach dem Aufdrucken wird das Zeug entweder in einer feuchtwarmen Hänge 12 bis 14 Stunden oxydirt oder durch einen Anilinfixirapparat gezogen. Hierauf nimmt man die Stücke durch Kuhmist, Kreide und arsensaures Natron bei 63 bis 75°, wäscht rein und färbt aus, indem man auf 120 m Länge und 80 cm Breite etwa 70 g 20procentiges Blaustichalizarin gebraucht unter Zusatz von 1 Liter Methylviolettlösung, welche etwa 6 g Methylviolett im Liter Wasser gelöst enthält. Das Färben dauert eine Stunde von 20 bis 75°. Gutes Waschen nach dem Färben ist wieder wesentlich für ein reines Weiss. Nach dem Trocknen wird schwach im Dampfchlorapparat gechlort und nachher links appretirt. Da zuweilen verschiedene Lilamuster mit derselben Ueberdruckwalze verlangt wer-

[1]) Dingl. (1882) **244**, 311.

den, so benutzt man für sie als Reserve eine Farbe mit Citronensäure. An denjenigen Stellen, an welchen der Lilaüberdruck auf die Reserve gefallen, bleibt das Muster weiss, da das citronensaure Eisen beim Degummiren später abfällt.

Für die Braunfärberei der Kattune spielt das Alizarin heute noch nicht eine so grosse Rolle, wie für die Roth- und Violettfärberei, weil man mit Rothholz, Blauholz, Quercitronholz, Granade, Garancine, Schmack und den Extrakten derselben billiger färben kann. Für eintönige Alizarinbraunartikel verfährt man etwa folgendermaassen: Die auszufärbenden, fleckenlosen, rein weissen Stücke werden auf der Klotzmaschine breit (möglichst überall ohne Falten, um das Streifigwerden zu verhindern) durch eine Brühe geführt aus:

2 500 g holzessigsaurem Eisen von 14° B.
25 000 „ holzessigsaurer Thonerde von 14° B. und
550 „ Glycerin von 28° B.,

welche mit Wasser auf 6° B. gestellt ist. Man passirt zweimal, trocknet jedoch nur nach dem zweiten Durchgang. Zum Ausquetschen empfiehlt sich am besten eine Gummi- und eine Messingwalze und zum Trocknen ein Rahmen; doch genügt auch ein *hot flue*. Die Stücke werden behufs Oxydation durch einen Anilinfixirapparat geschickt und zusammengeschlagen einen Tag sich selbst überlassen, sodann breit durch Kuhmist und Kreide genommen. Nach dem Waschen schreitet man zum Färben und nimmt auf 120 m lang und 80 cm breit etwa 720 g 20procentiges Blaustichalizarin, indem man in einer Stunde bis 68° geht und $^1/_4$ Stunde auf dieser Temperatur hält. Nach dem Waschen verbleiben die Stücke entweder je nach Wunsch in der erhaltenen, hellröthlich braunen Farbe, oder, um zwei beliebtere dunklere Tönungen zu verleihen, wird die gefärbte Waare auf der Klotzmaschine entweder durch eine Fuchsinlösung (7 g in 1 Liter) oder eine Methylviolettlösung (5 g in 1 Liter) ein- bis zweimal geführt und dann in warmem Wasser anhaltend gewaschen, getrocknet und mit dünnem Gummiwasser ($^1/_{10}$) appretirt.

b) *Druckerei.*

Von den zahlreichen Vorschriften, welche für den Druck mit künstlichem Alizarin angegeben wurden, mögen hier die folgenden angeführt sein.

α) Dunkelroth. 2,5 kg Alizarinpaste von 10 Proc.
8,0 „ Verdickung,
0,5 „ essigsaure Thonerde von 10° B. und
0,25 „ essigsaurer Kalk von 16° B.

werden gemischt und aufgedruckt. Hieranf dämpft man das Gewebe und hängt es 24 Stunden auf. Die Verdickung wird bereitet aus 6 kg Weizenstärke, 1,5 kg Baumöl, 20 Liter Wasser, 4 Liter Essigsäure und 10 Liter Traganthschleim. Um die Farbe haltbarer und schöner zu machen, wird das gefärbte Zeug durch verschiedene Bäder gezogen. Als erstes Bad verwendet man ein Zinnsalzkreidebad. Dasselbe wird aus 1000 Liter Wasser, 30 kg Kreide und 1,5 kg Zinnsalz bereitet. Man hält die Temperatur des Bades zwischen 40 bis 50° und lässt die Gewebe nur eine bis zwei Minuten in dem Bade. Hierauf werden sie gewaschen und gelangen dann in die Seifenbäder, in denen das Aviviren der Farbe erfolgt. Diese Avivirungsbäder richten sich nach der Länge der Gewebe. Die folgenden gelten für 10 Stück zu je 50 m. Man giebt gewöhnlich drei Seifenbäder und zwar das erste aus 1,5 kg Seife und 0,12 kg Zinnsalz mit einer Temperatur von 50°, das zweite aus 1,5 kg Seife mit einer Temperatur von 70° und das dritte aus 1,5 kg Seife mit einer Temperatur von 75 bis 80°. In jedem Bade lässt man das Gewebe eine halbe Stunde und wäscht es darauf (Spirk).

β) Violett. 1,4 kg Alizarinpaste,
0,2 „ essigsaures Eisen von 12° B.,
0,37 „ essigsaurer Kalk von 15° B. und
10 Liter Verdickung

werden gekocht und aufgedruckt. Das Gewebe wird dann eine bis zwei Stunden bei einer halben Atmosphäre Druck gedämpft, darauf 36 Stunden aufgehängt und 1½ bis 2 Stunden in ein 60° warmes Bad aus 20 kg Kreide, 5 kg arsensaurem Natron und 1000 Liter Wasser gebracht. Hierauf wird es gewaschen in einem Bade, welches für je 10 Stück zu 50 m 1,5 kg Seife enthält. Die farbige Waare wird sodann ausgewaschen und getrocknet. Die Verdickung (s. o.) wird aus 5 kg Stärke, 18 Liter Wasser, 9 Liter Traganthschleim (65 g pro Liter), 3 Liter Essigsäure und 1 kg Baumöl dargestellt (Spirk).

Die Badische Anilin- und Sodafabrik giebt folgende Vorschrift für Violettdruck mit Alizarin. Man verwendet

200 g der Verdickung für Türkischrothdruck (s. u.),
5 „ Alizarin auf Paste von 10 Proc. bezogen,
3,5 „ essigsaures Eisen von 10° B. und
1 „ arsenigsaures Natrium von 50° B.

Diese Druckfarbe wird auf ungeölten Stoff aufgedruckt. Man dämpft eine Stunde bei einer Atmosphäre, wäscht und seift. Je blaustichiger das Alizarin ist, desto reiner wird das Violett.

γ) Braun. 6 kg Alizarinpaste von 15 Proc.,
9 „ salpetersaure Thonerde von 13° B.,
4 „ essigsaure Thonerde von 13° B.,
4 „ rothes Blutlaugensalz in Wasser gelöst,
5 „ essigsaurer Kalk von 13° B. und
100 Liter Verdickung

werden gemischt und aufgedruckt (Spirk).

G. Stein empfiehlt folgende Vorschrift:

Braun.

1 200 g	Alizarinpaste von 20 Proc. blaustichig,
1 200 „	essigsaures Chrom von 18° B.,
300 „	krystallisirtes essigsaures Baryum,
1 300 „	Wasser und
6 000 „	Verdickung
10 000 g.	

In manchen Fällen ersetzt man das essigsaure auch durch salpeteressigsaures Chrom. Will man ein noch dunkleres, zum Schwarz hinneigendes Braun erzeugen, so fügt man nach Bedürfniss noch Blauholzextrakt, Kreuzbeerenextrakt und essigsaures Chrom hinzu. Nach dem Druck soll man eine Stunde dämpfen, ganz besonders gut waschen, seifen, trocknen und stark mit Chlor behandeln, da die Alizarinbrauns leicht etwas ins Weisse gehen.

Storck und Strobel[1]) haben neuerdings die Anwendung von Rhodanaluminium (aus schwefelsaurer Thonerde und Rhodanbaryum) bei dem Kattundruck mit Alizarin empfohlen. Da durch dasselbe die Rakeln der Druckmaschinen nicht angegriffen werden, so wird eine reinere Farbe erzielt.

2. Türkischrothfärberei.

a) *Färberei.*

Die Türkischrothfärberei ist eine eigenthümliche Modifikation der Alizarinfärberei, durch welche ein feurigeres und echteres Roth (Türkischroth) als nach der gewöhnlichen Methode hervorgebracht wird. Zu diesem Zweck wird das Gewebe zuerst mit einer Beize aus fetten Oelen (Weissbad) oder dem sogenannten Türkischrothöl versehen, dann mit Thonerde gebeizt und schliesslich im Alizarinbade ausgefärbt. Schliesslich folgt ein Aviviren im Seifenbade und mit Zinnsalz (hier auch Rosiren genannt). Diese Art der Färberei ist in Indien

[1]) Chem. Ind. (1881) 4, 299; Wagner's Jahresb. f. 1881, 875.

schon seit mehreren Jahrhunderten bekannt gewesen und gelangte von dort über Persien, Armenien und Syrien nach Griechenland, dann in der Mitte des vorigen Jahrhunderts nach Frankreich.

Bis dahin hatten die französischen Fabriken die türkischroth gefärbte Baumwolle aus dem Orient bezogen. Im Jahre 1747 liess jedoch das Haus Fesquet, Goudard und d'Haristoy[1]) in Rouen griechische Färber nach Frankreich kommen und gründete zu Darnétal bei Rouen und zu Aubenas im Languedoc zwei Türkischrothfärbereien. 1756 brachte ein gewisser Flachat, welcher sich lange in der Türkei aufgehalten hatte, Färber nach Frankreich und legte eine dritte Türkischrothfärberei in Saint-Chamon bei Lyon an. Die französische Regierung erkannte die Wichtigkeit des neuen Industriezweiges und gab 1765 eine von Le Pileur d'Apigny verfasste Instruktion über die Türkischrothfärberei unter dem Titel: Mémoire sur le procédé de teinture du rouge incarnat d'Adrianople sur le coton filé heraus. Auch beschrieb Chaptal in seinem Traité de la teinture du coton en rouge alle Details des sehr komplicirten Färbeverfahrens genau. Die erste Türkischrothfärberei in England scheint 1790 zu Glasgow entstanden zu sein.

Man färbte früher nur Garne, seit 1810 (Köchlin in Mühlhausen) auch Gewebe. Das eigenthümliche Feuer des Türkischroth rührt nach Wartha[2]) von einer Fettsäureverbindung des Alizarins her, welche der Faser durch Ligroïn oder Aether entzogen werden kann. Dabei verliert der extrahirte Stoff alles Feuer. Das sogenannte Weissbad besteht aus einer Emulsion von Baumöl (Tournantöl) oder Palmöl mit Pottaschelösung und Kuh- oder Schafkoth oder Natronwasserglas. Nur solche Oele, welche theilweise zersetzt und daher emulsionsfähig sind, können benutzt werden. Die mit dem Weissbade imprägnirte Faser muss einige Tage der Luft ausgesetzt werden, wird dann wieder imprägnirt und wieder der Luft ausgesetzt und so fort bis achtmal, wobei eine allmähliche Zersetzung des Fettes stattfindet. In ungleich kürzerer Zeit wird die Oelbeize mit dem Türkischrothöl vorgenommen.

Das Türkischrothöl wird durch Behandeln von Ricinusöl mit Schwefelsäure und Neutralisiren der entstehenden Ricinusölsäure mit Ammoniak dargestellt und besteht im Wesentlichen aus dem Ammoniaksalz der Ricinusölsäure (siehe unten). Seine Wirkung bei der Alizarinfärberei besteht zunächst in der Bildung von ricinusölsaurer Thonerde, welche dann mit dem Thonerdelack des Alizarins zu einem Doppellack zusammentritt. Das auf diese Weise auf der Faser

---

[1]) Vergl. Wagner, Theorie und Praxis der Gewerbe (1862) **4**, 565. — [2]) Ber. (1870) **3**, 673; (1871) **4**, 528.

erhaltene Türkischroth ist feuriger und gegen äussere Einflüsse beständiger als das gewöhnliche Thonerdekalkalizarinroth.

Geschichtliches. Bereits 1834 versuchte Runge[1]), jedoch ohne Erfolg, die von Fremy[2]) zuerst erhaltenen Sulfurirungsprodukte des Oels in die Türkischrothfärberei einzuführen. Nach Lauber[3]) wurden 1860 zuerst im Hause Gros, Romann, Marozeau u. Co. in Wesserling i. E. die Stücke geölt, welche mit Alizarindampffarben bedruckt wurden. Erst im Jahre 1873, nach Einführung des künstlichen Alizarins, begegnen wir hübschen Möbelstoffen mit Roth oder Rosa, welche auf geölten Zeugen gedruckt waren. Aehnliche Fabrikate kamen 1874 aus der Druckerei von Lemaître, Lavotte u. Co. in Volbec bei Rouen. Das Verfahren der beiden Häuser blieb aber vollständig geheim. Diese Oelmethoden beruhten auf der Anwendung der Sulfurirungsprodukte des Olivenöls.

Ein grosser Fortschritt geschah durch die Einführung des aus Ricinusöl hergestellten Türkischrothöls, welches fast gleichzeitig 1876 als Natronsalz von John M. Summer u. Co. in Manchester und als Ammoniaksalz von P. Lhonoré in Havre in den Handel gebracht wurde. Als Entdecker werden von Lauber Fritz Storck und Wuth genannt.

In Deutschland liess A. Müller-Jacobs sich die Darstellung des Türkischrothöls durch das Patent Nr. 1488 vom 30. September 1877 schützen. Dasselbe lautet:

Verfahren zur Darstellung einer die Weissbäder ersetzenden Beize für Türkischrothfärberei.

Die Erfindung bezweckt die Herstellung eines eigenthümlichen Oeles, genannt „Türkischroth-Mordant“, zur Erzeugung von Türkischroth durch Färberei und Druck auf Gespinnsten und Geweben jeder Art mit Krapp- und allen Krapppräparaten, einschliesslich des künstlichen Alizarins, Purpurins und der diesen ähnlichen Farbstoffe, welches Oel durch einmalige Passage und geeigneten Zusatz zu den Farbebädern die in der Türkischrothfärberei und Druckerei sonst üblichen, oft wiederholten Weissbäder ersetzt und überflüssig macht, dagegen eine dem gewöhnlichen Türkischroth weder an Schönheit noch Haltbarkeit nachstehende Farbe liefert und, für gewöhnliche Krappfarben angewendet, letzteren ein besonderes Lustre verleiht.

Das Türkischrothöl ist eine Mischung von ricinölschwefelsaurem Natrium und pyroterebinschwefelsaurem Natrium. Die Herstellung desselben geschieht wie folgt.

1. Ricinölschwefelsaures Natrium.

Man behandelt gewöhnliches oder gereinigtes Ricinusöl mit 20 Proc. seines Gewichtes Schwefelsäure von 66° B., indem man die Säure in dünnem Strahle langsam und unter stetem Umrühren in das Oel einfliessen lässt. Man nimmt diese Operation am besten in eisernen, mit Blei ausgeschlagenen Gefässen vor, auf deren Boden Bleiröhren liegen, durch welche man von aussen stetig Eiswasser fliessen lässt, um eine Temperaturerhöhung des syrupartigen zähe werdenden Gemisches zu verhindern.

Nach zwei- bis dreistündigem Stehen wird die Masse mit beliebigen Mengen Wassers verdünnt und mit einer lauwarmen Sodalösung — auf 1 kg

[1]) Farbenchemie 1, 213 (Mittler in Berlin; 1834). — [2]) Ann. chim. phys. 65, 121; Ann. 19, 296; 20, 50. — [3]) Dingl. (1883) 247, 469; Handbuch des Zeugdrucks (1883) 1, 46.

verwendeter Säure 2,8 kg krystallisirte Soda — langsam und unter stetem Umrühren neutralisirt.

Hierauf lässt man die Flüssigkeit über Nacht stehen. Am anderen Morgen hat sich das ricinschwefelsaure Natrium abgeschieden und wird nach seiner Trennung von der salzigen, wässerigen Mutterlauge weiter verwendet.

Bei Anwendung reinen Oeles kann man die Menge der Schwefelsäure bis auf 15 Proc. verringern; bei Benutzung ungereinigten Ricinusöles braucht man dagegen das angegebene Quantum Säure, unter Umständen sogar noch mehr.

Unter Ricinölschwefelsäure versteht der Erfinder eine Säure von der Formel:

$$C_{18}H_{32}O.OH.HSO_4 = C_{18}H_{34}SO_6,$$

d. h. eine mit Schwefelsäure gepaarte Ricinölsäure, ähnlich der Glycerinschwefelsäure oder der von Fremy[1]) untersuchten Oleïnschwefelsäure (Acide sulfoléïque, Oleïnsulfosäure), deren Formel $C_{18}H_{33}O.HSO_4$ ist.

Die letztere Säure bildet sich bekanntlich bei der Behandlung des Olivenöles mit einem Viertel bis der Hälfte seines Volumens an koncentrirter Schwefelsäure in der Kälte. Sie, ihre Alkali- und Ammoniaksalze sind in Wasser leicht löslich, zersetzen sich aber beim Stehen oder durch Kochen unter Wasseraufnahme unter Bildung einer der Oleïnsäure nahe verwandten fettartigen Säure (Metaoleïnsäure, Hydrooleïnsäure [Fremy]) und von Schwefelsäure bezw. schwefelsauren Salzen.

Der Erfinder hat das bei der Behandlung des Ricinusöles mit Schwefelsäure in der Kälte entstehende Gemisch einer Untersuchung unterworfen. Die analytischen Resultate ergaben, dass es sich um eine der Oleïnschwefelsäure analoge Verbindung handle. Die wässerigen Lösungen werden durch Metallsalze gefällt, und bei Zersetzung der letzteren durch Wärme etc. (z. B. des Bleiniederschlages) bleibt eine der Theorie ziemlich entsprechende Quantität Bleisulfat zurück.

Die Formel des ricinölsulfosauren Natriums wäre demnach:

$$C_{18}H_{32}Na_2SO_6 = \left(\frac{C_{18}H_{32}O.[ONa]Na}{SO_2}\right)O_2,$$

die des ricinölschwefelsauren Ammoniums:

$$C_{18}H_{32}(NH_4)_2SO_6.$$

Das durch Behandlung des Oeles gleichzeitig frei werdende Glycerin bildet Glycerinsulfosäure und bildet mit überschüssiger Schwefelsäure eine wässerige Lösung, von welcher, weil darin unlöslich, sich die Ricinölsulfosäure und ihre Salze ausscheiden.

Der so dargestellte Körper ist natürlich nicht von absoluter Reinheit. Für die Herstellung eines Mordants ist dies indessen unwesentlich, wenn auch chemisch reines ricinölschwefelsaures Natron oder Ammoniak die vorzüglichsten Substanzen sein würden.

Während Ricinölseifen absolut keine beizende Wirkung haben, lässt sich die Wirkung dieses Körpers als Beize leicht erklären.

Es bilden sich durch blosses Hängenlassen in mit dem Mordant gebeizten Waaren neben schwefelsauren Salzen die der Meta- und Hydrooleïnsäure — welche ebenfalls mordancirend wirken — analogen Ricinölsäuren,

---

[1]) Ann. chim. phys. 65, 121.

welche, wie Untersuchungen ergaben, in Alkohol ganz unlöslich und nur in Aether löslich sind. Durch starke Alkalien sind sie ebenfalls fast unangreifbar. Durch langsame Oxydation kann aus Olivenöl dieselbe Substanz entstehen. — Zur Abscheidung des Alkalis aus dem Natriumsulforicinoleat ist also keine Säure nöthig. Die Substanz zersetzt sich von selbst und das Natriumsulfat wird nachher ausgewaschen.

2. Pyroterebinsaures Natrium.

Zur Herstellung der Pyroterebinsäure werden 100 Theile Kolophonium in emaillirten eisernen Schalen mit 250 Theilen Salpetersäure gekocht und zwar so, dass man das gepulverte Harz in kleinen Mengen zugiebt. Nach 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden wird die Masse langsam eingedampft und der Rückstand in verschlossenen eisernen Gefässen eine halbe Stunde auf 200 bis 250° C. erhitzt.

Nach dem Erkalten der halbflüssigen Masse wird dieselbe mit 20 bis 30 Proc. Schwefelsäure von 66° B. behandelt, nach 2 bis 3 Stunden mit Soda neutralisirt und das von der Natriumsulfatlösung sich abscheidende pyroterebinschwefelsaure Natrium verwendet.

3. Herstellung des Türkischroth-Mordants.

Gleiche Volumina ricinölschwefelsauren und pyroterebinschwefelsauren Natriums werden gemischt, und die Mischung wird ohne Weiteres zur Darstellung von Türkischroth in Anwendung gebracht.

Versuche mit chemisch reinem ricinölschwefelsaurem und pyroterebinschwefelsaurem Natrium ergaben als bestes Mischungsverhältniss 6 bis 7 Theile ricinölschwefelsaures Natrium und 3 bis 4 Theile pyroterebinschwefelsaures Natrium.

Statt der Soda können zur Neutralisirung Pottasche, ätzende Alkalien, Ammoniak oder alkalische Erden und deren kohlensaure Salze in Anwendung kommen.

Statt des Gemisches von pyroterebinschwefelsaurem mit ricinölschwefelsaurem Natrium behält der Erfinder sich vor die Anwendung eines Gemisches von ricinölschwefelsaurem Natrium oder Ammonium mit einem Gemenge aus oleïn- und margarinsulfosaurem Natrium oder Ammonium, entstanden durch Behandlung von Olivenöl mit Schwefelsäure und Neutralisiren der entstandenen Sulfosäuren mit Soda oder Ammoniak.

Das spätere Patent Nr. 17264 von A. Müller-Jacobs [1]) beschreibt die Darstellung fester Fettsäuren aus Oelsäure und Oelsäureglyceriden durch Behandlung von Baumwollensamenöl, Rüböl, Olivenöl, Thran und anderen Oelsäuren und Erucaglyceriden mit Schwefelsäure. Man lässt die genannten Stoffe 24 Stunden mit Schwefelsäure stehen und zersetzt dann die entstandenen Sulfosäuren durch Kochen mit Wasser. Beim Abkühlen des Säuregemenges krystallisiren feste Fettsäuren aus, welche als Kerzenmaterial verwendet werden. Der flüssige Theil ist angeblich eine Oxyoleïnsäure und kann in der Türkischrothfärberei als Ersatz der Oelsäuremordants gebraucht werden.

Ausführliche Untersuchungen über die Zusammensetzung und Wirkung des Türkischrothöls wurden von A. Müller-Jacobs [2]),

---

[1]) Ber. (1882) **15**, 548. — [2]) Dingl. (1884) **251**, 499, 547; **254**, 302; Ber. (1884) **17**, Ref. 206, 607.

Liechti und Suida [1]), F. Schatz [2]), H. Schmid [3]), E. Lauber [4]) und R. Benedikt und F. Ulzer [5]) angestellt. Nach Letzteren besteht der lösliche Theil des aus Olivenöl erzeugten Türkischrothöls besonders aus Oxystearinschwefelsäure, $C_{18}H_{35}(O.SO_3H)O_2$, während das Ricinustürkischrothöl Ricinusölschwefelsäure, $C_{18}H_{32}(O.SO_3H)O_2$, enthält.

Angaben über die Analyse des Türkischrothöls machten G. Stein [6]), L. Brühl [7]) und F. Breinl [8]).

Nach G. Stein [9]) stimmt das Verfahren, nach welchem die einfarbigen (*Unis*) mit Türkischroth gefärbten Artikel in den verschiedenen Färbereien hergestellt werden, überall im Princip überein. Die vorhandenen Unterschiede sind mehr mechanischer Art, namentlich zu Anfang der Operationen, ob nämlich Klotzmaschinen (*Hot flue*) oder ob Druckmaschinen benutzt werden.

Im ersteren Falle wird die weisse Waare zuerst in verdünntem Türkischrothöl (1:15 bis 25) vorgerichtet, getrocknet und oxydirt. Man wäscht darauf die Stücke in reinem Wasser, am besten breit (nöthigenfalls auch unter Zusatz von etwas Wasserglas, um zuweilen vorkommende Oelflecken zu entfernen) und trocknet. Die aufgerollte Waare wird nun je nach der Schwere der Gewebe, bei Kattunen einmal, bei Brillantés zweimal, auf dem *Hot flue* geklotzt und zwar mit einem 3 bis 5° B. starken Mordant, gebildet durch Doppelzersetzung von gleichen Theilen holzessigsaurem Blei und Alaun. Man trocknet nicht zu scharf und hängt die Stücke bei feuchter Wärme zum Oxydiren (Thermometer 28 und 33°) auf oder führt bei 43° durch eine Oxydationskammer. Hierauf nimmt man sie breit drei Minuten durch ein Bad aus Kuhmist und Kreide bei 63 bis 75° und wäscht sie rein. Sie ist jetzt fertig zum Ausfärben.

In dem anderen Falle werden die mit dem Türkischrothöl zugerichteten Stücke auf der Druckmaschine mit zwei Klotzwalzen gepflascht. Die Beize muss jetzt Verdickung haben, und eignet sich z. B. folgende Mischung für diesen Zweck:

---

1) Ber. (1883) **16**, 2453; Dingl. (1884) **254**, 350; Mittheilungen des technologischen Gewerbemuseums zu Wien (Sektion für Färberei etc.) (1883) **1**, Heft 2, S. 7; Heft 3 und 4, S. 59; (1885) **2**, 27. — 2) Dingl. (1883) **247**, 38; Ber. (1883) **16**, 431. — 3) Dingl. (1884) **254**, 346; Ber. (1884) **17**, Ref. 608. — 4) Dingl. (1883) **247**, 469; Ber. (1883) **16**, 972. — 5) Mittheilungen des technologischen Gewerbemuseums in Wien, N. F. (1887) **1**, 47. — 6) Ber. (1879) **12**, 1174. — 7) Lauber, Handbuch des Zeugdrucks (1883) **1**, 47; Wagner, Jahresb. 1881, 402. — 8) Mittheilungen des k. k. technologischen Gewerbemuseums in Wien, N. F. (1888) **2**, 37. — 9) Dingl. (1882) **244**, 311.

Klotzroth.

320 g	weisse Stärke,
320 „	Mehl,
400 „	gebrannte Stärke,
160 „	Olivenöl,
2 730 „	holzessigsaure Thonerde von 12,5° B.,
5 960 „	Wasser werden gekocht, kalt gerührt und vor dem Druck versetzt mit
40 „	geschmolzenem Chlorzink zu 66° B. und
70 „	Fuchsinlösung (4 g in 1 Liter Wasser)
10 000 g.	

Nach dem Trocknen und nach der Oxydation führt man breit durch ein Bad von Wasserglas, Kreide und Kuhmist, wäscht und, um die Verdickung im Gewebe ganz zu brechen, behandelt die Stücke nochmals 1/2 Stunde im Strang im Kuhkothbade und wäscht wieder. Man schreitet hierauf zum Färben, entweder in Stücken zu 120 m oder im Strang längere Zeit oder breit in einigen Minuten. Auf 120 m Gewebe 80 cm breit gebraucht man etwa 1 kg Alizarin von 20 Proc. Die zum Färben benutzten Nebenbestandtheile sind verschieden, je nach dem Ton, welcher erzielt werden soll, ob gelbes, blaues oder rothes Roth verlangt wird. Danach schwankt auch die beim Färben einzuhaltende Temperatur von 63° bis zum Kochen. Eine grosse Rolle spielt auch dabei das Wasser, indem es von der Beschaffenheit desselben abhängt, ob es direkt oder erst mit Zusatz von Schwefelsäure, Kalk, Kreide oder essigsaurem Kalk von 15° B. verwendbar ist. Das richtige Verhältniss wird durch Probefärben festgestellt. Eine bewährte Vorschrift ist z. B. folgende:

8	Thle.	Alizarinpaste von 20 Proc.,
4	„	Türkischrothöl von 60 Proc. und
1	Thl.	pulverisirter Schmack.

Man lässt das Bad in einer Stunde bis 75° steigen und erhält es 1/4 Stunde auf dieser Temperatur. Nach dem Waschen, Trocknen und einer Oelpräparation wird eine Stunde mit Druck gedämpft, dann 1/4 bis 1/2 Stunde bei 75° geseift, für 120 m 500 bis 750 g Marseiller Seife. Nach dem Trocknen werden die Stücke entweder links appretirt oder sie erhalten als Appretur noch eine Auflösung von Oel, oder man verwendet sie für Möbelartikel und Schwarzdruck. Die fertige Waare kommt bei den Brillantés und Köper meistens als Stücke von 40 m in den Handel, bei Kattun als solche von 60 m.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik empfiehlt für Türkischroth folgende Methoden [1]).

α. Färben loser Baumwolle [2]).

I. Beizen.

Um lose Baumwolle mit Türkischroth zu färben, wird dieselbe vor dem Beizen mit schwacher Sodalösung gut ausgekocht, dann ausgewaschen und in eine Lösung von Türkischrothöl (Sulfoleat), welche 1 Theil Oel auf 2 Theile Wasser von 30 bis 40° C. enthält und neutral oder schwach sauer reagirt, eingebracht, worin sie circa 24 Stunden liegen bleibt. Nun wird die Waare ausgewunden und 24 Stunden bei 50 bis 60° C. (40 bis 50° R.) getrocknet, wobei ein Gelbwerden zu vermeiden ist. Für gutes Roth ist es angezeigt, diese Operation (Eintauchen in Oellösung und Trocknen) 2 bis 3 Mal zu wiederholen. Hierauf wird gut ausgewaschen und in eine Lösung von essigsaurer Thonerde von 10° B. gebracht, worin die Waare 12 Stunden lang gelassen wird, ausgewunden, abermals gut getrocknet (bei 50° C. 12 Stunden lang) und nach dem Trocknen gut ausgewaschen; die Baumwolle ist zum Färben fertig.

NB. Zur besseren Fixirung der Beize wird die Baumwolle nach dem Thonerdebad vor dem Trocknen noch in eine Lösung von Tannin oder Sumach gegeben, dann getrocknet, ausgewaschen und gefärbt.

II. Färben.

Die gebeizte lose Baumwolle wird vor dem Färben in ein circa 50° C. warmes Kreidemilchbad (180 g feinste geschlämmte Kreide und 90 g arsensaures Natron in 24 Liter Wasser) gut eingeweicht, dann ausgewaschen und in das Färbebad gebracht.

Man verwendet für eine mittlere Rothnüance auf 100 Theile präparirte Waare 10 bis 15 Theile Alizarinpaste von 20 Proc. und giebt dem Bad einen Zusatz von 2 Theilen Türkischrothöl F (Sulfoleat). Das Färbebad wird nun während $^3/_4$ Stunden langsam auf 70 bis 80° C. erwärmt — Kochen muss wegen des Filzens vermieden werden —; die so gefärbte Waare wird alsdann ganz leicht geseift, ausgewaschen und vorsichtig getrocknet.

---

[1]) Privatmittheilungen der Badischen Anilin- und Sodafabrik. — [2]) Ueber die Färberei von Garnen vergl. Hummel-Knecht, die Färberei und Bleicherei der Gespinnstfasern. Berlin 1888, S. 299.

β. Färben von Baumwollstoff mit Alizarin (und Alizarin-Orange) auf Thonerdebeize.

I. Beizen.

Das Beizen von Baumwollstoff geschieht in derselben Weise wie das Beizen von loser Baumwolle (s. S. 625).

II. Türkischrothfärben.

αα. Der gut genässte Stoff wird in ein Färbebad von kalkhaltigem Wasser (3° Härte) eingebracht und zwar verwendet man für mittlere Nüancen auf 1 qm Stoff (im Gewicht von circa 100 g) 12,5 g Alizarin von 20 Proc. resp. 15 g Alizarinorange von 15 Proc. Man rührt eine halbe Stunde kalt um, erwärmt dann langsam auf 60° C. und erhält 2 Stunden unter fortwährendem Rühren (um ein Fleckigwerden zu vermeiden) bei dieser Temperatur. Der gefärbte Stoff wird ausgewunden, scharf getrocknet und 1 Stunde bei 1/2 Atmosphäre gedämpft. Nach gutem Auswaschen avivirt man in einer Seifenlösung von 5 g Marseiller Seife, 1000 g Wasser 10 Minuten bei 1/2 Atmosphäre und wiederholt dieses unter Zusatz von 0,1 g Zinnsalz.

Der gut ausgewaschene Stoff wird bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

ββ. Man verwendet auf 400 qcm präparirten Stoff 0,9 bis 1,1 g Alizarin in Paste von 10 Proc. gerechnet. Der Stoff wird vor dem Färben gut eingeweicht in ein circa 50° C. warmes Kreidemilchbad (circa 5 g feinste geschlämmte Kreide in 500 ccm Wasser), dann ausgewaschen. Die abgewogene Alizarinpaste wird in das Bad gespült und 1/5 des Gewichtes Alizarin von 10 Proc. gerechnet, Türkischrothöl in wässeriger Lösung zugesetzt (80 resp. 100 ccm einer Lösung von 10 g Türkischrothöl in 5 Liter Wasser). Das Bad wird auf 500 ccm aufgefüllt, der abgekreidete Lappen eingebracht und nun 3/4 Stunden langsam auf 80° C. erwärmt, dann noch 1/2 Stunde gekocht. Die so gefärbten Muster werden nun in eine fünfprocentige Türkischrothöllösung gebracht (10 g in 200 ccm Wasser), nach zehn Minuten ausgewunden, 1/2 Stunde ohne Druck gedämpft und hierauf avivirt wie folgt: 3 g Seife und 2 g krystallisirte Soda in 1 Liter Wasser gelöst, bilden das erste Avivirbad, in welchem die Stücke (in ein Körbchen gepackt) zehn Minuten bei einer Atmosphäre Druck bleiben. Hierauf folgt das zweite Bad, welches in 1 Liter Wasser 5 g Seife und 0,3 g Zinnsalz enthält. Die Muster werden nach jedem Aviviren in Wasser ausgekocht; nach der letzten Avivage (die ebenfalls zehn Minuten bei einer Atmosphäre Druck vor sich geht) gewaschen und getrocknet.

γ. Färben von Alizarinfarben auf mit verschiedenen Beizen bedrucktem Stoff.

Lappenfärben.

Das Färben von Alizarin, Alizarinorange, Alizarinmarron und Anthracenbraun geschieht in einem Bad von 500 ccm Wasser, welches 0,054 g essigsauren Kalk und 0,3 g Türkischrothöl enthält.

Man verwendet auf 400 qcm Stoff 0,3 g Alizarin von 20 Proc., 0,4 g Alizarinorange von 15 Proc., 0,6 g Alizarinmarron und 0,5 g Anthracenbraun, geht kalt in das Bad ein, erwärmt innerhalb einer Stunde auf 60° und erhält eine Stunde bei dieser Temperatur. Hierauf trocknet man, dämpft die Lappen eine Stunde bei 1/2 Atmosphäre, wäscht aus und seift bei 60° in einem Bad von 10 g Seife per Liter Wasser.

δ. Färbe-Vorschrift für Alizarinfarben auf Baumwolle.

Chrombeize (unter Anwendung von Türkischrothöl).

Die Waare wird in einer Lösung von 1 Theil Türkischrothöl in 2 Theilen Wasser geölt, getrocknet und 5 Stunden in einer Lösung von Chlorchrom (20° B.) liegen gelassen. Hierauf wird ausgewunden, in fliessendem Wasser gut ausgewaschen und ohne zu trocknen gefärbt. Dem Färbebad setzt man bei wenig kalkhaltigem Wasser per Liter 1 ccm technische Essigsäure von 6° B. zu (bei stärker kalkhaltigem Wasser ist die Essigsäure entsprechend zu vermehren).

Man geht kalt ins Färbebad ein, erwärmt innerhalb einer Stunde zum Kochen und erhält dabei eine Stunde. Nach dem vollständigen Ausfärben spült man gut in kaltem Wasser und seift bei 50 bis 60° C.

Unisroth mit Anilinschwarzüberdruck sind in der letzten Zeit sehr viel gebraucht worden und werden dargestellt, indem auf die fertig gefärbte und geseifte Waare Anilinschwarz gedruckt wird, das etwas schärfer ist, wie gewöhnliches, da die fettige Waare an manchen Stellen das Anilinschwarz schlecht annimmt. Es eignet sich hierfür ein Schwarz, welches chlorsaures Anilin enthält und mittelst Schwefelkupfer und vanadinsaurem Ammoniak ausgeschärft ist. Nach dem Fixiren werden die Stücke entweder nur gewaschen oder leicht geseift.

b) *Druckerei.*

Gut gebleichter Kattun wird durch ein Bad aus einer Auflösung oder Emulsion von Türkischrothöl in destillirtem Wasser genommen und zwar im Verhältniss von 1 : 10 bis 50, je nachdem Vorversuche

das günstigste Resultat gaben. Der geklotzte Stoff wird auf messingenen Cylindern getrocknet und mit den Dampffarben für Roth, resp. Rosa bedruckt. Man kocht z. B. in einem kupfernen oder zinnernen Kessel:

Alizarinroth.

750 g	Weizenstärke,
4 700 „	Wasser,
750 „	Alizarin von 20 Proc. gelbstichig,
750 „	Alizarin von 20 Proc. blaustichig,
400 „	essigsauren Kalk von 15° B.,
1 000 „	Essigsäure von 6° B.,
580 „	Traganthschleim (1/9), setzt dann
800 „	Olivenöl unter Umrühren hinzu und lässt erkalten.
	Vor dem Druck werden hinzugesetzt:
540 „	essigsaure Thonerde von 12° B.,
360 „	salpetersaure Thonerde von 15° B. und
13 „	oxalsaures Zinnoxyd.

Oder man setzt kalt zusammen:

Alizarinrosa.

7 800 g	Stärketraganthverdickung,
430 „	Alizarin von 20 Proc. blaustichig,
444 „	Wasser,
156 „	essigsauren Kalk von 15° B.,
263 „	Olivenöl,
312 „	essigsaure Thonerde von 12° B.,
166 „	oxalsaures Zinnoxyd und
429 „	Essigsäure von 6° B.
10 000 g.	

Statt der drei letzten Bestandtheile kann man auch 312 g Rhodanaluminium von 19° B. und 595 g Wasser anwenden.

Die aufgedruckten Farben werden getrocknet, jedoch nicht zu scharf, und darauf die Gewebe durch den englischen Anilinfixirapparat eine Minute geführt. Dann werden die Stücke eine Stunde gedämpft, sei es einzeln in eisernen Kästen mit Druck, sei es mit neueren Einrichtungen breit im Strang. Um die rothe Farbe zu aviviren, verfährt man in den verschiedenen Etablissements verschieden. Man lässt die Stücke eine Minute durch ein 75° heisses Kreidebad (10 g im Liter) gehen, wäscht und seift sie dann einzeln oder im Strang, je nach den Artikeln, 1/4 bis 1/2 Stunde bis zum Kochen in einem oder mehreren Bädern. Auf ein Stück von 120 m Länge und 80 cm Breite rechnet man 500 g Marseiller Seife. In

einigen Fabriken wird das einmal geseifte Stück durch einen Dampfchlorapparat getrieben, um ein gutes Weiss herzustellen, und dann nochmals geseift, um das Roth, welches von dem Chlor etwas gelitten, wieder zu beleben. Tüchtiges Auswaschen nach dem Seifen ist mit Hauptbedingung zur Erzielung eines guten Weiss. Auf anderen Fabriken wird nach dem Seifen und Chloren noch eine Avivage im geschlossenen Kessel unter Druck vorgenommen, etwa im Verhältniss von 28 g Zinnsalz, 45 g krystallisirter Soda und 7 Liter dünner Seifenlösung auf 200 Liter Wasser. So behandeltes Roth und Rosa zeichnet sich durch besondere Schönheit aus.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik [1]) empfiehlt zum Aufdruck mit Alizarin folgende Vorschriften.

α. Für Roth und Rosa:

I. Die Verdickung für diesen Aufdruck bereitet man aus:

2655 Thln. Wasser,
315 „ Weizenstärke,
300 „ lichtgebrannter Stärke,
900 „ Traganthschleim (60 Thle. Traganth : 1000 Thln. Wasser),
90 „ Essigsäure von 7° B. und
150 „ Olivenöl.

Die Stärke wird mit Wasser aufgekocht, der Traganthschleim zugesetzt, dann die Essigsäure und schliesslich das Olivenöl eingerührt. Das Kochen der Verdickung soll in einer Stunde beendet sein. Nach dem Erkalten wird die Verdickung durch ein feines Sieb gedrückt. Zum Aufdrucken bedient man sich folgender Druckfarbe:

75 Thle. Verdickung,
15 „ Alizarin in Teig von 10 Proc. gerechnet,
6 ccm essigsaure Thonerde, Lösung von 10° B. oder besser Rhodanaluminium,
4 „ essigsaurer Kalk, Lösung von 10° B.

Diese gut gemischte Druckfarbe wird auf Stoff gedruckt, der mit einer Oellösung von 1 Thl. Türkischrothöl in 30 Thln. Wasser imprägnirt war. Den bedruckten Stoff lässt man einige Stunden an der Luft hängen, dann dämpft man eine Stunde lang mit einer Atmosphäre Dampfdruck. Nun wäscht und seift man den Stoff noch aus.

Für Rosadruck verwendet man nur blaustichiges Alizarin. Man mischt 10 bis 15 Thle. Druckfarbe für Rothdruck mit 75 Thln. Rothverdickung und verfährt im Uebrigen wie bei Rothdruck angegeben.

---

[1]) Privatmittheilungen der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

II. Zum Aufdruck von Alizarinroth und Rosa wird der Stoff mit einer Türkischrothlösung von:

1 Liter Wasser,
70 g Türkischrothöl von 50 Proc. und
25 „ Ammoniak

geklotzt und gut getrocknet.

Die Druckfarbe kann entweder mit Gummiverdickung aus:

1 kg Gummi und
1 „ Wasser

oder mit Stärkeverdickung aus:

2 kg Weizenstärke,
20 Liter Wasser,
5 kg Traganthschleim ($^{60}/_{1000}$) und
1,25 „ Olivenöl

bereitet werden.

Druckfarbe für Alizarinroth.

125 g	Alizarin von 20 Proc.,
80 „	Essigsaurer Kalk von 10°,
75 „	Rhodanaluminium von 19° B.,
70 „	Oxalsaures Zinn,
650 „	Verdickung,
1000 g.	

Druckfarbe für Alizarinrosa.

60 g	Alizarin von 10 Proc.,
25 „	Essigsaurer Kalk von 10°,
25 „	Rhodanaluminium von 19° B.,
45 „	Oxalsaures Zinn,
845 „	Gummiverdickung,
1000 g.	

Nach dem Drucken wird die Waare gut getrocknet, während $^1/_2$ bis 1 Stunde bei $^1/_2$ Atmosphäre gedämpft und durch ein Kreidebad (per 1 Liter Wasser 25 g Kreide) 1 Minute bei 80° C. genommen. Hierauf wird gut gewaschen und mit einer Lösung von:

3 g Marseiller Seife,
2,5 „ Soda kryst.,
1,25 „ Zinnsalz und
1 Liter Wasser

$^1/_2$ Stunde lang kochend geseift, wieder gewaschen und getrocknet.

Essigsaurer Kalk.

3 kg gebrannter Kalk werden mit
14 Liter Wasser gut gelöscht und
21,7 kg Essigsäure von 30 Proc. und
14,8 „ Wasser zugesetzt.

Die klare Lösung wird auf 10° B. eingestellt.

Oxalsaures Zinn.

1 kg Zinnchlorid (fest) wird gelöst in
25 Liter Wasser, dazu
1700 g Krystallsoda, ebenfalls gelöst in
25 Liter Wasser,

gesetzt und der entstandene Niederschlag durch Decantiren gut ausgewaschen, bis das Waschwasser rothes Lackmuspapier nicht mehr bläut.

Der Niederschlag, der circa 12procentig sein und 4,5 kg wiegen soll, wird mit 180 g Oxalsäure versetzt und auf dem Wasserbade bei 80° C. gelöst. Die in der Wärme klare Lösung scheidet beim Erkalten einen weissen Niederschlag ab, der bei jedesmaligem Gebrauch gut aufzuschütteln ist. Gehalt 16° B.

Rhodanaluminium von 19° B.

Man löst bei 60° C.

3 kg schwefelsaure Thonerde in
2,5 Liter Wasser und
4,80 kg Rhodanbaryum in
2,5 Liter Wasser,

vereinigt die beiden Lösungen, filtrirt von dem ausgeschiedenen weissen Niederschlag ab und stellt das Filtrat auf 19° B.

β. Für Violett.

Man bedient sich der Verdickung für Rothdruck und verwendet

200 g Verdickung,
5 „ Alizarin auf Paste von 10 Proc. bezogen,
3,5 „ essigsaures Eisen, Lösung von 10° B.,
1 „ arsenigsaures Natron von 50° B.

Diese Druckfarbe wird auf ungeölten Stoff gedruckt, eine Stunde bei einer Atmosphäre gedämpft, gewaschen und geseift. Je blaustichiger das Alizarin ist, desto reiner wird das Violett.

γ. Für Braun.

I. Auch dafür bedient man sich der Rothdruckverdickung und druckt auf geölten Stoff. Man bereitet die Druckfarbe aus

120 Thln. Verdickung,
45 " Alizarin in Paste von 10 Proc.,
37,5 " essigsaurem Chrom von 17° B.

Man dämpft eine Stunde bei einer Atmosphäre, seift und wäscht.

II. Druckfarbe:

100 g Alizarin VI, (SX, GD, GI etc.) von 20 Proc.,
40 ccm essigsaurer Kalk von 10° B.,
50 " Essigsäure 6° B. (30 Proc.),
90 " essigsaures Chrom von 20° B.,
720 g Stärkeverdickung,
1000.

Gut trocknen, 1 Stunde bei $^1/_2$ Atmosphäre dämpfen, waschen und $^1/_4$ Stunde bei 50° C. mit 3 g Marseiller Seife per Liter Wasser seifen.

Zuweilen beabsichtigt man, ausser den sich von selbst beim Druck ergebenden, weissen Partien noch besondere Figuren unter Alizarinrosaüberdruck, neben Alizarinroth und Rosa, herzustellen. Zu diesen Reserven bedient man sich des Zinkvitriols oder des weinsauren Chromoxyds:

Reserve.

1 104 g Zinkvitriol werden in
828 " Wasser gelöst und mit einer Lösung von
70 " Natronlauge von 36° B. in
103 " Wasser und
7 895 " Gummilösung ($^1/_1$) versetzt.

Nach dem Druck, Ueberdruck und Dämpfen werden diese Artikel wie die gewöhnlicheren Dampfrothrosaartikel weiter behandelt.

In dem jetzt erloschenen deutschen Patent Nr. 29 958 empfehlen G. Jagenburg und Dr. C. Leverkus u. Söhne getrocknetes Alizarin vor dem Aufdrucke mit Oel zu präpariren.

Das Patent lautet:

Verfahren zum Präpariren von Alizarin und anderen Anthracenfarbstoffen, um damit ungeölte Stoffe bedrucken zu können.

Bekanntlich kommen gegenwärtig das Alizarin und ähnliche Farbstoffe in Wasser suspendirt im Handel vor; dieselben werden für Druckfarben mit Stärkeverdickung (mit oder ohne Oel), Thonerde-, Eisen-, Chrom- und Kalksalzen gemischt und, um feurige und echte Farben zu erzielen, auf mit Oelemulsion imprägnirtem Stoff aufgedruckt.

Vorliegende Erfindung hat den Zweck, die kostspielige und umständliche Oelimprägnirung der Waare zu umgehen, und werden zur Erreichung dieses Zweckes die betreffenden Farbstoffe vor ihrer Verwendung als Druckfarbe in trockenem Zustande mit Oel, Fett oder Fettbestandtheilen verrieben und dann erst in üblicher Art zur Anwendung gebracht.

Das specielle Verfahren ist das folgende:

Das en pâte von etwa 15 bis 20 Proc. befindliche Alizarin, Nitroalizarin, Alizarinblau wird zunächst mittelst Pumpen oder Montejus in Filterpressen gedrückt oder auf hydraulischen Pressen gepresst, um es auf einen Trockengehalt von 40 bis 50 Proc. zu bringen. Die erhaltenen Kuchen werden alsdann in einem, sei es mit direktem Feuer oder mit Dampf geheizten Trockenofen bei einer Temperatur von 130 bis 140° getrocknet.

Der trockene Farbstoff wird alsdann auf einer Farbmühle zwischen Mühlsteinen mit etwa 4 Theilen seines Gewichtes Oel oder Fettbestandtheilen angerieben, wodurch das Alizarin wieder in eine voluminöse 20procentige Paste verwandelt wird. Um noch vorhandene, nicht aufs Feinste gemahlene Farbstoffpartikel zu entfernen, wird der präparirte Farbstoff auf einer Matter'schen Siebmaschine gesiebt und ist nun zur Anwendung von Druckproben fertig.

Man nimmt z. B. für Roth:

2750 g Verdickung,
470 „ präparirtes Alizarin 20 Proc.,
30 „ Zinnchlorid 24° B.,
548 „ essigsaure Thonerde 10° B.,
280 „ essigsauren Kalk 17° B.

Die Verdickung besteht aus:

6000 g Weizenstärke,
6000 „ Weizenmehl,
60 Liter Wasser,
10 „ Essigsäure 8° B.

An Stelle der essigsauren Thonerde kann Rhodanaluminium oder je nach der erforderlichen Nüance jeder andere Mordant genommen werden.

Für Nitroalizarin, Alizarinblau sind die bekannten Farbenmischungen zu nehmen.

Die etwa beim Trocknen eintretenden Verluste an Färbevermögen werden durch diese Präparation nicht nur vollständig vermieden, es wird sogar eine Ersparniss an Alizarin erzielt, was durch längeres Arbeiten im Grossen mit derartig präparirtem Alizarin und anderen Anthracenfarbstoffen in der Fabrik von Rydboholm Bolag in Rydboholm in Schweden nachgewiesen ist.

Die mit präparirtem Alizarin bereiteten Farben haben gegenüber den mit gewöhnlichem Alizarin dargestellten folgende Vorzüge:

1) lassen sie sich gut aufbewahren,
2) liefern sie bei Anwendung von Kompositionsrakeln beim Druck und verzinnten Farbstoffen stets ein reines Roth,
3) stehen sie besser gegen Chrompassagen,
4) ist die Echtheit und das Lüster der erhaltenen Farben bei richtiger Anwendung von Mordant, Alizarin und essigsaurem Kalk bei weitem grösser,
5) sind sie auf ungeölten Stoff anzuwenden.

B. Färben von Wolle.

a) *Färberei.*

Zum Färben von Wolle mit Alizarin bediente man sich auch nach der Entdeckung und Darstellung des künstlichen Alizarins noch längere Zeit des Krapps. Auch heute werden von letzterem wohl noch kleine Quantitäten zu diesem Zwecke gebaut. Jedoch sind, besonders durch die Badische Anilin- und Sodafabrik, welche zuerst die Bedeutung der Alizarinfarbstoffe für die Wollfärberei erkannt hatte, diese Farbstoffe immer mehr und mehr hierfür in Aufnahme gebracht worden. Sie eignen sich besonders für licht- und walkechte Farben. Wolle kann nicht direkt mit Alizarin (und von anderen später beschriebenen Alizarinfarbstoffen) gefärbt werden, sondern sie muss ebenso wie die Baumwolle vorher mit oxydischer Beize versehen werden.

Die verschiedenen Sorten Alizarinroth (Alizarin und die Purpurine) und Alizarinorange werden meistens auf Chrom- oder Thonerdebeizen, in einzelnen Fällen auch auf Eisen- und Zinnbeizen gefärbt. Dagegen sollen Alizarinblau, Anthracenbraun, Galloflavin und Alizarinschwarz ausschliesslich auf Chrombeizen gefärbt werden. Die Nüancen, welche man mit den verschiedenen Alizarinfarbstoffen (ferner mit den im Verhalten nahestehenden Körpern Galleïn und Coeruleïn) auf den genannten Beizen erhält, gehen aus danebenstehender Tabelle[1]) hervor:

Vor dem Färben[2]) muss die Wolle gut mit Ammoniak oder Soda und kohlensaurem Ammoniak gereinigt werden.

I. Chrombeize.

100 kg Wolle werden mit einer Auflösung von
3 „ Kaliumdichromat und
$2^1/_2$ „ Weinstein in
3000 bis 6000 Liter Wasser

$1^1/_2$ bis 2 Stunden gekocht, dann wird die Wolle ausgeworfen, gut in kaltem Wasser gespült und bis zum Färben bedeckt liegen gelassen. (Wenn in einem Kessel, der gewöhnlich zum Beizen von 50 kg Wolle dient, nur 20 oder 30 kg gebeizt werden sollen, so ist

---

[1]) Entnommen der Broschüre der Badischen Anilin- und Sodafabrik: Alizarinfarben auf Wolle, welche der Verfasser der Freundlichkeit der genannten Fabrik verdankt. — [2]) Nachfolgende Vorschriften werden nach Privatmittheilungen der Badischen Anilin- und Sodafabrik gegeben.

Handelsname			Wurde von der Bad. Anilin- u. Sodafabrik zuerst in die Wollfärberei eingeführt im Jahre	Färbt auf Wolle, welche mit Chromkali und Weinstein gebeizt ist	Färbt auf Wolle, welche mit Alaun und Weinstein gebeizt ist
Alizarinroth[1])	W B	i. Teig	1878	bläul. Bordeaux	Scharlach
"	W R	" "	"	gelbl. Bordeaux	"
"	W G	" "	"	"	"
"	W G G	" "	"	"	"
"	S	i. Pulv.	1885	"	"
"	S S	" "	"	"	"
"	S S S	" "	"	"	"
Alizarinorange	W	i. Teig	1879	bräunl. Orange	lebh. Orange
Alizarinblau	S W[2])	i. Pulv.	1881	lebh. grünl. Blau	
"	S W	i. Teig	1884	"	
"	W X	" "	1880	"	
"	S R W	i. Pulv.	1881	dunkl. röthl. Blau	
"	S R W	i. Teig	1884	"	
"	W R	" "	1880	"	
Coeruleïn	S W[3])	i. Pulv.	1881	Grün	
"	S W	i. Teig	1884	"	
"	W	" "	1880	"	
Galleïn	W	" "	"	Dahlia	
Alizarinmarron	W	" "	1885	Marron	
Anthracenbraun	W	" "	1886	Tabakbraun	
"	W G	" "	"	etwas gelblicher	
Galloflavin	W	" "	"	Goldgelb	
Alizarinschwarz	S W	" "	1887	von Grau bis Tiefschwarz	

die Beize zu verstärken.) Vor dem Färben wird dem Färbebade pro 1000 Liter Wasser 1 Liter, bei sehr hartem Wasser 2 Liter Essig-

[1]) Ist gewöhnliches Alizarin; 1 Theil Alizarinroth in Pulver giebt ungefähr ebenso dunkle, dabei aber feurigere Farbe, wie 3 Theile Alizarinroth in Teig (20 Proc.).

[2]) 3 Theile Alizarinblau SW (SRW) in Teig haben die gleiche Färbekraft, wie 1 Theil Alizarinblau SW (SRW) in Pulver.

[3]) 4 Theile Coeruleïn SW in Teig haben etwa die gleiche Färbekraft, wie 1 Theil Coeruleïn SW in Pulver.

säure von 8° B. zugesetzt. Die Farbe wird mit 20 bis 30 Theilen Wasser angerührt, um durch ein Haarsieb dem Färbebade zugesetzt zu werden. Weitere Operationen richten sich nach der Art des zu färbenden Stoffes. Bei loser Wolle z. B. giebt man zuerst die Hälfte des Farbstoffes in das 40 bis 50° C. heisse Bad, bringt die Wolle ein und giebt den Rest der Farbe unter fleissigem Hantiren langsam zu, treibt hierauf zum Kochen und erhält 2½ bis 3 Stunden dabei.

Garn- oder Kammzeug wird erst im Bade ohne Farbstoffzugabe mindestens 8 Mal umgezogen, bis der Stoff ganz gleichmässig feucht ist. Dann wird aufgeschlagen, ein Drittel des verdünnten Farbstoffes durch ein feines Sieb zugegeben, die Flotte gut durchgerührt, dann sofort eingegangen und 8 Mal rasch umgezogen. Hierauf wird abermals aufgeschlagen, das zweite Drittel des Farbstoffes durchs Sieb zugegeben, wieder eingegangen, 8 Mal umgezogen, aufgeschlagen und der Rest der Farbe hinzugefügt. Nun erst, wenn der Farbstoff von dem Garn gleichmässig aufgesogen ist, wird in etwa einer Stunde zum Kochen getrieben und dabei unter beständigem Umziehen 1½ bis 2 Stunden erhalten. Stückwaare wird ebenfalls erst kalt eingebracht. Man lässt 20 Minuten laufen und erwärmt hierauf langsam zum Sieden; es ist von besonderer Wichtigkeit, darauf zu achten, dass die Flotte in der ersten Stunde des Ausfärbens nicht über 60° C. heiss wird und erst dann zum Sieden kommt, wenn sie nahezu entfärbt ist. Ein weiteres 1- bis 1½ stündiges Färben bei Siedetemperatur genügt dann vollständig zur richtigen Entwickelung und Befestigung der Farbe.

Wolle, welche genau nach dieser Vorschrift gefärbt wird, verliert in der Walke nur äusserst wenig; die Spuren von Farbe, welche abgewaschen werden, sind in unlöslicher Form und haben keine färbenden Eigenschaften mehr. Die Farben bluten daher nicht ins Weisse. Das Färben mit Alizarinroth (und Alizarinorange) an Stelle von Krapp und Sandel bietet den grossen Vortheil, dass die Wolle ausserordentlich weich und spinnfähig bleibt.

Wenn die Wolle, welche mit Alizarinfarben gefärbt wurde, in der Walke viel Farbe verliert, so lässt sich dies stets auf mangelhaftes Reinigen der Wolle, zu schwaches Beizen oder auf ungenügend langes Kochen bei dem Färben zurückführen.

II. Thonerdebeize.

Die gut gewaschene und gereinigte Wolle wird mit 6 Proc. Alaun, 4 Proc. Weinstein 1½ bis 2 Stunden siedend gebeizt, dann ausgespült und gefärbt.

Das Färbebad wird mit Wasser von ungefähr zwei deutschen Härtegraden (weiches Flusswasser) bestellt. Die Farbe wird eingegeben, dann bringt man die Wolle in das Bad, zieht sie während circa $^1/_4$ Stunde gut um und heizt nun das Bad langsam auf. Ist letzteres auf der Siedetemperatur angekommen, so wird es noch zwei Stunden im Kochen erhalten, damit sich die Farbe gut und schön entwickelt.

Das Färben wird am besten in verzinnten Kesseln oder Holzkufen ausgeführt, Kupfergefässe bedingen trübere und unreinere Nüance. Durch Zusatz von Zinnsalz zur Beize werden lebhaftere Scharlachtöne erzielt.

Durch Zusatz von Chromkali oder Eisenalaun zur Beize werden dunklere, mehr braunstichige Färbungen erhalten.

Hat das zur Verwendung gelangende Wasser einen grösseren Kalkgehalt als circa 2 Grade, so steigert man die Menge des zum Beizen zu verwendenden Weinsteins; ist dasselbe weicher, so wird die Weinsteinquantität reducirt. — Bei sehr hartem Wasser muss auf 1000 Liter Wasser beim Beizen noch 1 Liter Essigsäure von 8° B. zugesetzt werden.

b) Druckerei.

Die Wolle wird vor dem Aufdruck mit Chlor behandelt, wodurch die Fähigkeit der Faser, Farben aufzunehmen, bedeutend erhöht wird. Die Waare wird in ein Bad von 1 procentiger Salzsäure von 20° B. gebracht, und unter Umziehen pro Kilo der Waare $2^1/_2$ Liter Chlorkalklösung oder besser Chlornatronlösung von 1° B. langsam in kleinen Theilen zugesetzt. Nach einstündigem Stehen wird die Waare gut ausgewaschen und getrocknet.

α) Aufdruck mit Thonerdebeize.

100 g	Alizarin V' von 20 Proc.,
40 „	schwefelsaure Thonerde gelöst in
100 „	Wasser,
20 „	Oxalsäure, gelöst in
50 „	Wasser,
50 „	Glycerin,
50 „	Türkischrothöl,
590 „	Stärkeverdickung
1000 g.	

β) Aufdruck mit Chrombeize.

100 g	Alizarin V[1] von 20 Proc.,
75 „	essigsaures Chrom von 20° B.,
50 „	Essigsäure von 6° B. (30 Proc.),
50 „	Glycerin,
725 „	Stärkeverdickung
1000 g.	

C. Färben von Seide.

Für Seide kommt Alizarin wenig zur Anwendung. Man kann sich derselben Methoden bedienen, nach welchen Wolle mit Alizarin gefärbt wird und behandelt nach dem Färben mit Seifenlösung.

Anwendung des Alizarins zu Lacken.

Neuerdings findet das Alizarin viel für Lacke Verwendung, welche im Buntdruck benutzt werden.

Zur Herstellung derartiger Lacke kocht man einen Niederschlag von Thonerde mit Alizarinpaste, etwas Türkischrothöl und schwefelsaurer Thonerde mehrere Stunden unter allmählichem Zusatz von etwas Soda und Alaun, bis der Thonerdelack von der gewünschten Farbe entstanden ist. Die Materialien dürfen kein Eisen enthalten. Die Operation wird am besten in einem Holzgefäss vorgenommen, in welchem sich ein kupfernes Dampfrohr befindet.

Gentele[1]) empfiehlt zur Darstellung eines scharlachrothen Lackes, Alizarin aus einer Lösung in Aetznatron mit Alaun (16 Theile) und Chlorcalcium (1 Theil) niederzuschlagen. Der anzuwendende Alaun muss eisenfrei sein, da selbst geringe Mengen von Eisen die rothe Farbe ins Braun nüanciren.

A. Müller-Jacobs[2]) liess sich ein Verfahren zur Darstellung von türkischrothen Lacken und Pulvern aus Alizarin patentiren.

Die von ihm gegebene Vorschrift ist folgende: Man löst in 1400 ccm gewöhnlichem (nicht destillirtem) Wasser 50 g Türkischrothöl, giebt 15 g 22 procentiges Alizarin hinzu, ferner 0,2 g Tannin, bringt die Flüssigkeit langsam zur Siedehitze und versetzt sie nun allmählich in kleinen Portionen unter Umrühren mit 60 ccm einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde von 1,1014 specif. Gew., welche zuvor mit 22 Proc. krystallisirter Soda versetzt wurde. Man kocht nun fortgesetzt während einer Stunde; der Lack scheidet sich allmählich aus, was man durch Zugabe geringer Mengen Essigsäure

---

[1]) Lehrbuch der Farbenfabrikation, 2. Aufl. (1880) S. 510. — [2]) D. R.-P. Nr. 18 593 vom 10. September 1881; erloschen; Ber. (1882) 15, 1468.

befördern kann. Man wäscht den Niederschlag wiederholt mit Aether, um überschüssige Fettsäure zu entfernen, trocknet und pulverisirt den prachtvoll karminrothen Rückstand oder reibt ihn mit Glycerin zusammen, um ihn als Paste zu verwenden. Aus verschiedenen Alizarinsorten erhält man mehr bläuliche oder gelbliche Nüancen, durch Vermehrung oder Verminderung des Thonerdequantums hellere oder dunklere Töne.

Diese Lacke enthalten neben Alizarin und Thonerde noch gewisse Mengen Fettsäuren und Oel, welche durch Waschen mit Aether, Schwefelkohlenstoff, kaustischen Alkalien u. s. w. nicht zu entfernen sind; diese bedingen den Lüster des Lackes. Von den Alizarinthonerdelacken unterscheiden sie sich durch ihre Beständigkeit gegen schwache Säuren und Alkalien. In feinster, wässeriger Suspension zeigt der Farbkörper Dichromasie, ähnlich der des Eosins, und eignet sich in diesem Zustande, besonders unter Zugabe von Säuren, zum Rosafärben, namentlich von Seide. Die so erhaltenen Farben sind vollständig lichtecht. Durch Verwendung von Eisenbeizen an Stelle von Thonerdelösungen können ähnliche violette, durch Alizarinblau an Stelle von Alizarin können entsprechende blaue Farbkörper erhalten werden.

Derivate des Alizarins.

Nitroalizarine.

Von den sechs der Theorie nach möglichen Nitroalizarinen sind drei bekannt, zwei genau untersucht. Von diesen wird die α-Verbindung nach Perkin [1]) durch Einwirkung von koncentrirter Salpetersäure auf Diacetylalizarin erhalten. Das β-Nitroalizarin beobachtete zuerst 1874 Ch. Strobel [2]) in Mühlhausen, als er mit Alizarinroth gefärbte Stoffe der Einwirkung salpetrigsaurer Dämpfe aussetzte. In Substanz wurde der Körper von Rosenstiehl [3]) und im Grossen von Caro [4]) dargestellt, indem sie salpetrigsaure Dämpfe auf eine dünne Schicht von Alizarin einwirken liessen. Letzterer gewann es auch durch Behandeln von Alizarin in Lösungen von Aether, Eisessig, Petroleum oder Nitrobenzol mit salpetriger Säure oder Salpetersäure. Ein drittes (γ-) Nitroalizarin entsteht nach Grawitz [5]) und Caro [6]) bei der Nitrirung von Alizarin mit salpetriger Säure oder

---

[1]) J. chem. soc. (1876) 2, 578; Ber. (1875) 8, 780. — [2]) Monit. scientif. (1878) [3] 8, 1337; Ber. (1879) 12, 584; vergl. Ch. O'Neill, Zeitschr. f. chem. Grossg. 2, 272. — [3]) Compt. rend. (1876) 82, 1455; (1876) 83, 73; Ann. chim. phys. (1877) [5] 12, 519; Ber. (1876) 9, 1036; Monit. scientif. (1879) [3] 9, 565. — [4]) Ber. (1877) 10, 1760; (1879) 12, 1008. — [5]) Ber. (1877) 10, 1168. — [6]) Loc. cit. vergl. Monit. scientif. (1879) [3] 9, 424.

Salpetersäure in einer Lösung von koncentrirter Schwefelsäure. Damit identisch wird wohl auch dasjenige Nitroalizarin sein, welches von Girard und Pabst[1]) durch Behandeln von Alizarin in Schwefelsäure mit Bleikammerkrystallen gebildet wird. Das aus Alizarin direkt erhaltene Nitroalizarin führt im Handel den Namen Alizarinorange.

Die ersten beiden (α- und β-) Nitroalizarine können durch Oxydation in Phtalsäure übergeführt werden. Das von Perkin entdeckte Nitroalizarin wurde von Schunck und Römer[2]) als α-Nitroalizarin, das von Rosenstiehl und Caro erhaltene als β-Nitroalizarin bezeichnet. Das erstere geht nach Caro[3]) beim Erwärmen mit Schwefelsäure in Purpurin über und besitzt daher folgende Konstitution: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO[1]\\ {[2]}CO[2]\end{matrix}\right\}C_6H\left\{\begin{matrix}[6]NO_2\\ {[4]}OH\\ {[3]}OH\end{matrix}\right.$. Daraus ergiebt sich auch die Konstitution des β-Nitroalizarins. Dieselbe folgt ausserdem aus der Beobachtung von Römer[4]), dass das β-Nitroalizarin bei der Reduktion ein Amidoalizarin liefert, aus welchem eine Aethenylverbindung erhalten werden kann. Hieraus würde folgen, dass in diesem Amidoalizarin die Amidogruppe zu der einen Hydroxylgruppe sich in der Orthostellung befindet. Dem β-Nitroalizarin kommt also die Formel: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO[1]\\ {[2]}CO[2]\end{matrix}\right\}C_6H\left\{\begin{matrix}[5]NO_2\\ {[4]}OH\\ {[3]}OH\end{matrix}\right.$, zu. Demnach kann das γ-Nitroalizarin nur folgende Konstitution haben: $C_6H_3(NO_2)\left\{\begin{matrix}[1]CO[1]\\ {[2]}CO[2]\end{matrix}\right\}C_6H_2\left\{\begin{matrix}[4]OH\\ {[3]}OH\end{matrix}\right.$.

α-Nitroalizarin: $C_{14}H_5(NO_2)(OH)_2O_2$, entsteht nach Perkin (s. o.) bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Diacetylalizarin. Daneben wird nach Schunck und Römer[5]) je nach der Temperatur mehr oder weniger von einem orangeroth gefärbten und einem bei 282° schmelzenden Körper erhalten. Es ist schwerer löslich als die β-Verbindung in Alkohol und Eisessig und krystallisirt in Nadeln, die bei 194 bis 196° schmelzen. In Kalilauge ist es leichter löslich als die β-Verbindung; nach längerem Stehen jedoch scheiden sich lange nadelförmige, dunkelblauviolett gefärbte Nadeln ab, welche das Kalisalz darstellen. Die zwei Absorptionsbänder, welche die alkalische Lösung zeigt, sind nur sehr wenig weiter vom Roth entfernt, als die des Alizarins. Die Lösungen in Soda und Ammoniak haben eine mehr rothviolette Farbe, als die in Kalilauge. Der blauviolette Barytlack und der rothviolette Kalklack sind in Wasser unlöslich. Alkoholisches Kupferacetat giebt eine rothe Färbung, alkoholisches Bleiacetat eine blutrothe Lösung, aus der sich beim Kochen ein rother Niederschlag abscheidet. Von koncentrirter Schwefelsäure wird das α-Nitroalizarin mit tief goldgelber Farbe gelöst; Absorption findet bei dieser Lösung im blauen Theil des Spektrums statt. Beim Erhitzen mit koncentrirter Schwefelsäure entsteht Purpurin. Mit Thonerdebeizen entsteht eine orangerothe Farbe, ähnlich der des Aurins, mit Eisenbeizen ein röthliches Dunkelviolett. Ungebeizte Seide wird von α-Nitroalizarin hell goldgelb gefärbt. Reduktionsmittel verwandeln es in α-Amidoalizarin, welches aus Alkohol in dunkelbraunen, grünmetallisch schimmernden Nadeln krystallisirt und ungebeizte Seide violettroth färbt.

---

[1]) Compt. rend. (1880) **91**, 570. — [2]) Ber. (1879) **12**, 583. — [3]) Ann. (1880) **201**, 353. — [4]) Ibid. (1882) **15**, 694. — [5]) Ber. (1879) **12**, 586.

Alizarinorange: $C_{14}H_7NO_6 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO[1] \\ [2]CO[2]\end{matrix}\right\} C_6H\left\{\begin{matrix}[6]OH \\ [5]OH \\ [4]NO_2\end{matrix}\right.$.

Das β-Nitroalizarin kommt unter folgenden Bezeichnungen in den Handel: Alizarinorange A [B], [M], Alizarin OR [By], Alizarin OG [By], Alizarin N (C. Leverkus und Söhne).

Wie oben angegeben, kann das β-Nitroalizarin bei der Einwirkung von Salpetersäure oder salpetriger Säure auf Alizarin direkt oder in einem Lösungsmittel erhalten werden. Es entsteht auch nach Simon [1]) durch Kochen von Dinitro-m-oxyanthrachinon mit verdünnter Natronlauge. Es bildet den Hauptbestandtheil des im Handel vorkommenden Alizarinorange.

Darstellung. Das zu der Bereitung von Alizarinorange benutzte Alizarin muss frei von Anthrapurpurin und Flavopurpurin sein. Bei der Nitrirung kann man nach verschiedenen Methoden verfahren. 1. Alizarin wird auf dem Boden geschlossener Kammern in dünnen Schichten ausgebreitet und den Dämpfen von salpetriger Säure ausgesetzt. Das Ende der Reaktion ist zu erkennen, wenn eine Probe sich in verdünnter Natronlauge nicht mehr mit violetter, sondern mit gelbrother Farbe auflöst (Rosenstiehl, Caro). 2. Man löst 1 Thl. Alizarin in 20 Thln. Nitrobenzol auf und leitet so lange salpetrige Säure ein, als letztere noch absorbirt wird (Caro). 3. Getrocknetes und fein gepulvertes Alizarin wird in Ligroïn vertheilt und mit salpetriger Säure behandelt, bis eine kleine Probe sich in Alkali mit gelbrother Farbe löst. Hierauf wird abfiltrirt, der Rückstand abgepresst und durch Auflösen in verdünnter Natronlauge von Alizarin und Nebenprodukten befreit. Durch anhaltendes Kochen wird das Ligroïn entfernt, die Lösung mit Salzsäure versetzt und der erhaltene Niederschlag ausgewaschen und getrocknet [Bindschedler [2])]. 4. Man vertheilt 10 Thle. fein gepulvertes, reines, trockenes Alizarin in 100 Thln. Eisessig und setzt nach und nach 7 Thle. Salpetersäure von 42° B. hinzu. Es tritt gelinde Erwärmung ein, und es bildet sich ein dicker, gelber, aus nadelförmigen Krystallen bestehender Brei. Derselbe wird abfiltrirt, ausgewaschen und in warmer, verdünnter Kalilauge gelöst. Beim Erkalten oder schneller bei weiterem Zusatz von Kalilauge fällt ein dunkel purpurfarbener Niederschlag aus, der aus der Kaliumverbindung des Nitroalizarins besteht. Etwa vorhandenes Alizarin bleibt in der Mutterlauge. Man wäscht den Niederschlag mit verdünnter Kalilauge aus und zersetzt ihn mit Salzsäure [Caro, Schunk und Römer [3])].

Das β-Nitroalizarin krystallisirt aus Eisessig in langen, lebhaft glänzenden, orangegelben Nadeln, oder zuweilen auch in Blättchen. Es schmilzt bei 244° und sublimirt in gelben Blättchen unter theilweiser Verkohlung. Aus Benzol krystallisirt es immer in Blättchen, aus Chloroform in Nadeln, aus Eisessig oder Alkohol in Nadeln oder

---

[1]) Ber. (1882) 15, 693. — [2]) Ind. (1878) 1, 409. — [3]) Ber. (1879) 12, 584.

Blättchen. Die Lösungen besitzen alle eine gelbe Farbe und zeigen keine Absorptionsbänder, nur eine Verdunkelung des Spektrums. Das Kali- und Natronsalz lösen sich in Wasser mit purpurrother Farbe, die Lösung zeigt zwei Bänder, bedeutend weiter entfernt vom Roth und nicht so scharf als die des Alizarins. In stärkerer Kalilauge und Natronlauge ist das Nitroalizarin nur beim Kochen löslich. In verdünntem kohlensaurem Natron und Ammoniak ist es mit etwas rötherer Farbe löslich als in Kalilauge; in stärkerer Sodalösung und starkem Ammoniak ist es schwer löslich. Die Lösungen zeigen dieselben Bänder. Von koncentrirter Schwefelsäure wird es mit goldgelber Farbe aufgenommen. Sehr verdünnte Lösungen zeigen verwaschene Streifen an der Grenze des Grün und Blau. Baryt- und Kalklack sind braunroth gefärbt und unlöslich, ersterer ist etwas dunkler gefärbt. Alkoholisches Bleiacetat giebt einen rothen Niederschlag, der beim Kochen etwas löslich ist. Alkoholisches Kupferacetat giebt eine rothe Färbung. Es ist ein kräftiger Farbstoff, welcher Thonerdebeizen orange, Eisenbeizen matt röthlichviolett färbt. Das β-Nitroalizarin geht mit Essigsäureanhydrid in ein Nitrodiacetylalizarin: $C_{14}H_5(NO_2)(O.C_2H_3O)_2O_2$, über, welches, ohne Zersetzung zu erleiden, aus Benzol und dann auch aus Alkohol und Eisessig krystallisirt werden kann und gelbe, bei 218° schmelzende Nadeln bildet. In Sodalösung ist es unlöslich. — Bei der Reduktion — am besten mit Schwefelammonium — geht das β-Nitroalizarin in β-Amidoalizarin über, welches schwer in Alkohol, besser in Eisessig löslich ist und daraus in metallisch glänzenden, tiefrothen, über 300° schmelzenden Prismen krystallisirt. Es sublimirt in rothen Nadeln unter Zersetzung. Von Schwefelsäure wird es mit tiefgelber Farbe aufgenommen. In Salzsäure ist es mit gelber Farbe löslich und liefert auf Wasserzusatz ein gelbes, durch Waschen mit Wasser zersetzliches Salz. Von Soda und Ammoniak wird es mit braunrother Farbe aufgenommen. In Kalilauge ist es mit blauer Farbe löslich; diese Lösung zeigt anfangs keine, später zwei Bänder, während sie zuerst violett, dann farblos wird. Thonerdebeizen sind mattroth, Eisenbeizen mattgrau gefärbt.

Wird das β-Nitroalizarin mit Glycerin und Schwefelsäure erhitzt, so entsteht Alizarinblau.

Handelsprodukt. Das Alizarinorange kommt als eine hellgelbe Paste von 10 bis 20 (gewöhnlich 15) Proc. Trockengehalt in den Handel und dient, besonders in Verbindung mit salpetersaurer Thonerde, als echter, orangegelber Farbstoff. Mit Chrommordant liefert es Cachoufarben. Ausserdem wird es zur Darstellung von Alizarinblau verwendet. Beim Stehen der Paste scheidet sich der Farbstoff am Boden ab. Durch Umschütteln soll das Produkt sich

wieder rasch in eine gleichmässige Mischung überführen lassen. Zur Untersuchung der Paste wird bei 105° eine Wasserbestimmung vorgenommen, ausserdem Prüfung des Aschengehaltes und Probefärben. Auf der Faser wird der Farbstoff durch Seifenlösung lebhafter; Ammoniak oder Natronlauge ziehen den Farbstoff mit röthlichgelber Farbe ab. Durch Salzsäure oder durch eine Mischung von gleichen Theilen Salzsäure, Zinnchlorür und Wasser oder durch Aluminiumsulfatlösung wird der Farbstoff mit gelblicher Farbe abgezogen. Chlorkalk verändert ihn nicht.

Anwendung. Das Färben der Baumwolle und Wolle geschieht wie mit Alizarin (s. o.).

Drucken mit Alizarinorange.

A. Auf Baumwolle.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik[1]) giebt folgende Vorschriften für Alizarinorangedruck.

I. Man nimmt mit Türkischrothöl imprägnirten Stoff und bedient sich folgender Verdickung:

885 g Wasser,
105 „ Weizenstärke,
100 „ lichtgebrannte Stärke,
300 „ Traganthschleim (60 g im Liter),
30 ccm Essigsäure von 7° B.,
50 g Olivenöl.

Zum Aufdrucken verwendet man eine Druckfarbe, aus:

100 g Verdickung,
40 „ Orange in 10 Proc. Paste,
20 ccm essigsaurer Thonerde von 10° B. (oder besser Rhodanaluminium),
5 ccm essigsaurem Kalk von 10° B.

bestehend.

Der bedruckte Stoff wird bei einer Atmosphäre Druck eine Stunde lang gedämpft, gewaschen und geseift.

II. Der zu verwendende Stoff wird mit einer Lösung von

50 g Türkischrothöl,
8 „ Krystallsoda,
1000 „ Wasser

geölt und getrocknet.

1) Privatmittheilungen.

Verdickung.

3 kg Weizenstärke,
5 „ Traganth (60:1000),
1,5 „ Olivenöl,
20 Liter Wasser.

α) Thonerdefarbe

200 g Alizarinorange von 15 Proc.,
200 ccm essigsaure Thonerde von 10° B.,
50 „ Chlorcalcium von 10° B.,
50 „ Essigsäure von 7° B.,
500 g Verdickung,
1000 g.

β) Chromfarbe (für Braun).

170 g Alizarinorange von 15 Proc.,
100 ccm essigsaures Chrom von 20° B.,
50 „ Essigsäure von 7° B.,
680 g Verdickung,
1000 g.

Trocknen, 2 Stunden bei $1/2$ Atmosphäre dämpfen, waschen und seifen.

G. Stein[1]) theilte folgende Vorschrift zum Drucken mit Alizarinorange mit:

7 096 g Verdickung,
1 740 „ Nitroalizarin von 15 Proc.,
814 „ salpetersaure Thonerde von 15° B.,
350 „ essigsaurer Kalk von 10° B.
10 000 g.

Will man das röthliche Orange nach Gelb hinüberziehen, so bewirkt man dies durch Zusatz von salpetersaurem Blei und nachheriges Chromiren. Die Farbe wird haltbarer durch Ersatz der salpetersauren Thonerde durch Rhodanaluminium.

B. Auf Wolle[2]).

Die Wolle wird wie bei dem Aufdruck von Alizarin präparirt (s. o.).

---

[1]) Dingl. (1882) **244**, 311. — [2]) Privatmittheilung der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

I. Aufdruck mit Thonerdebeize.

150 g Alizarinorange A von 15 Proc.,
40 „ schwefelsaure Thonerde, gelöst in
100 „ Wasser,
20 „ Oxalsäure, gelöst in
50 „ Wasser,
50 „ Glycerin,
590 „ Stärkeverdickung,
1000 g.

II. Aufdruck mit Chrombeize.

150 g Alizarinorange A von 15 Proc.,
75 „ essigsaures Chrom von 20° B.,
50 „ Essigsäure von 6° B. (30 Proc.),
50 „ Glycerin,
675 „ Stärkeverdickung,
1000 g.

Die Waare wird ungetrocknet eine Stunde bei $^1/_4$ Atmosphäre gedämpft, gut ausgewaschen und leicht geseift.

Alizarinmarron [B]: $C_{14}H_9NO_4$.

Der im Wesentlichen aus Amidoalizarin bestehende Farbstoff bildet eine braunrothe, in Wasser unlösliche Paste. In Alkohol ist er mit rothbrauner Farbe löslich. Natronlauge löst ihn mit rothvioletter Farbe. In koncentrirter Schwefelsäure ist er mit gelbrother Farbe löslich. Beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine braune Fällung.

Anwendung. Aufdruck auf Baumwolle [1]).

Der Stoff wird geölt in einer Oellösung von:

50 g Türkischrothöl,
8 „ Krystallsoda,
1000 „ Wasser.

Verdickung:

150 g Weizenstärke,
1000 „ Wasser,
300 „ Traganthschleim (60 : 1000),
50 „ Olivenöl.

[1]) Privatmittheilung der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

Druckfarbe:

100 g Verdickung,
20 ccm essigsaure Thonerde von 10° B.,
5 „ Chlorcalcium von 10° B.,
6 „ Essigsäure von 7° B.,
30 g Alizarinmarron.

2 Stunden bei ½ Atmosphäre gedämpft, ausgewaschen und geseift.

Alizarinblau [B], [M]:

$$C_{17}H_9NO_4 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO[1] \\ [2]CO[2]\end{matrix}\right\}C_6\left\{\begin{array}{l}[6]OH \\ [5]OH \\ [4]\quad N{=}CH. \\ \qquad\qquad | \\ [3]CH{=}CH\end{array}\right.$$

Dieser Farbstoff, welcher seiner Konstitution nach ein Dioxyanthrachinonchinolin ist, kommt auch unter der Bezeichnung Alizarinblau R und GW [By] in den Handel.

Im Jahre 1877 studirte Prud'homme[1]) das Verhalten von Glycerin und Schwefelsäure gegen die Farbstoffe der Anthracenreihe und fand, dass Alizarin bei dieser Reaktion einen Körper liefert, dessen alkalische Lösungen orangegelb gefärbt sind, ferner dass β-Nitroalizarin in ein Gemenge von zwei Farbstoffen übergeht, von denen der eine mit Thonerde gebeizte Zeuge violett, mit Eisen gebeizte blau färbt, während der andere mit denselben Mordants versehenen Stoffen braune Farben ertheilt. Brunck[2]) verfolgte die letzteren beiden Farbstoffe genauer und arbeitete die Darstellungsmethoden des blaufärbenden Körpers soweit aus, dass derselbe im Grossen dargestellt werden konnte. Der Farbstoff wurde seit dem Anfange des Jahres 1878 von der Badischen Anilin- und Sodafabrik als Alizarinblau in den Handel gebracht und sollte namentlich als Ersatz für Indigo dienen. Der Farbstoff erregte anfangs grosses Aufsehen, da er sehr lichtbeständig und seine Anwendung in der Zeugdruckerei einfacher als die des Indigos ist. Die Höhe des Preises und die Einführung des Methylenblaus verringerten in kurzer Zeit den Gebrauch des Farbstoffs derart, dass er wieder aus dem Handel verschwand. Später ist es jedoch durch weitere Untersuchungen von Brunck gelungen, die Darstellungsmethode und die Anwendung des Farbstoffs derartig zu vervollkommnen, dass letzterer mit dem Indigo konkurriren kann.

---

1) Zeitschr. chem. Grossg. 2, 462. — 2) Ber. (1878) 11, 522.

Die Zusammensetzung und Konstitution des Alizarinblaus und die Zersetzung desselben wurden von Graebe[1]) genau festgestellt und untersucht. Die Bildung des Blaus erfolgt nach folgender Gleichung:

$$C_{14}H_7(NO_2)O_4 + C_3H_8O_3 = C_{17}H_9NO_4 + 3H_2O + O_2.$$

Der bei der Reaktion frei werdende Sauerstoff bewirkt wahrscheinlich die Bildung der braunen Nebenprodukte.

Darstellung. Die näheren Details über die Darstellungsmethode des Alizarinblaus sind vor der Hand Fabrikgeheimniss. Nur so viel kann angegeben werden, dass die Temperatur von 200°, wie sie Prud'homme anwendete, viel zu hoch ist. Die Blaubildung erfolgt schon bei ungefähr 100°. Nach Koch[2]) soll man 1 Thl. trockenes Nitroalizarin mit 5 Thln. wasserfreiem Glycerin und 5 Thln. koncentrirter Schwefelsäure auf 200° erhitzen. Nach beendigter Reaktion wird das Produkt in alkalisches Wasser gegossen und Zinkstaub zugesetzt. Beim Erwärmen wird das Alizarinblau reducirt und geht in Lösung. Letztere wird filtrirt und in das Filtrat Luft eingeblasen, wobei sich das Alizarinblau abscheidet. Auerbach[3]) empfiehlt folgende bessere Vorschrift: Man erhitzt 2 Thle. Nitroalizarin, 3 Thle. Glycerin und 10 Thle. Schwefelsäure. Die Reaktion tritt schon bei 90° ein und verläuft ziemlich stürmisch, wobei die Temperatur auf 150° steigt. Kocht man die Schmelze, nachdem die Einwirkung vorüber ist, mit Wasser aus, so erhält man eine dunkelbraunrothe Lösung, aus welcher sich der Farbstoff als schwefelsaures Salz in braunen Flocken abscheidet. Werden die letzteren abfiltrirt und ausgewaschen, so verlieren sie die Schwefelsäure und werden blau.

Soll das Alizarinblau aus der Paste des Handels dargestellt werden, so wird dieselbe getrocknet und der Rückstand wiederholt aus Benzol umkrystallisirt.

Das Alizarinblau ist unlöslich in Wasser, kaum in Alkohol, Aether und kaltem Benzol, leichter in heissem Benzol löslich und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in bräunlichvioletten, bei 270° schmelzenden Nadeln. Von koncentrirter Schwefelsäure wird es mit rother Farbe aufgenommen; auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung scheidet sich das schwefelsaure Salz in Form roth gefärbter, feiner Nadeln aus. Rauchende Schwefelsäure giebt nach der P. A. B. 8868 der Badischen Anilin- und Sodafabrik Aetherschwefelsäure und Sulfosäuren. Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid geht es in das bei 244° schmelzende Dibenzoylalizarinblau: $C_{17}H_7NO_2(O.CO.C_6H_5)_2$ über. Wird es mit starkem wässerigem Ammoniak einige Stunden auf 200° erhitzt, so entsteht das bei 255° schmelzende Amid des Alizarinblaus: $C_{17}H_7NO_2(OH)(NH_2)$, welches mit Metallen keine

---

[1]) Ann. (1880) 201, 333; Ber. (1878) 11, 522, 1646; (1879) 12, 1416; (1882) 15, 1783. — [2]) Zeitschr. chem. Grossg. 3, 846. — [3]) Chemikerzeitung (1879) 3, 525, 682; Das Anthracen S. 155.

Salze mehr bildet. Durch Destillation von Alizarinblau mit Zinkstaub entsteht das bei 170° schmelzende und bei 446° siedende Anthrachinolin: $C_{17}H_{11}N = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH[1] \\ | \\ [2]CH[2]\end{matrix}\right\}C_6H_2\left\{\begin{matrix}[5]N = CH \\ | \\ [6]CH = CH\end{matrix}\right.$.
Letzteres entsteht auch [1]) aus Amidoanthracen mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure und ist eine dem Akridin sehr ähnliche tertiäre Base, welche mit Säuren krystallisirt und beständige, gelb gefärbte Salze liefert und bei der Oxydation mit Chromsäure in Anthrachinonchinolin:

$$C_{17}H_9NO_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO[1] \\ \\ [2]CO[2]\end{matrix}\right\}C_6H_2\left\{\begin{matrix}[5]N = CH \\ | \\ [6]CH = CH\end{matrix}\right.,$$

übergeht. Dieses ist eine dem Anthrachinon in Betreff der Beständigkeit vergleichbare, bei 185° schmelzende Base, welche, wie letzteres, mit Zinkstaub und Natronlauge eine rothe Lösung liefert. Oxydationsmittel verwandeln das Alizarinblau in Phtalsäure. Reduktionsmittel (Zinkstaub, Traubenzucker etc.) geben in alkalischer Lösung eine Küpe, indem eine gelbbraune Lösung erhalten wird, aus welcher sich der Farbstoff bei Gegenwart der Luft mit blauer Farbe wieder abscheidet.

Salze. Das Alizarinblau vereinigt sich mit Säuren und Basen zu Salzen. Das Chlorhydrat: $C_{17}H_9NO_4.HCl$, scheidet sich beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine heiss gesättigte Lösung von Alizarinblau in Benzol als ein roth gefärbter, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag ab. Von Wasser wird es vollständig in Alizarinblau und Salzsäure zerlegt. Das schwefelsaure Salz wird beim Auflösen von Alizarinblau in koncentrirter Schwefelsäure und Versetzen der Lösung mit Wasser in Form rother Nadeln erhalten. Es lässt sich aus verdünnter Schwefelsäure umkrystallisiren. Durch viel Wasser wird es zersetzt. Das Pikrat: $C_{17}H_9NO_4.C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet dunkel orangerothe, bei 245° schmelzende Prismen. Mit Basen bildet das Alizarinblau blaue oder grüne Verbindungen. Von diesen sind nur die der Alkalien in Wasser löslich, aber nur schwer. Die ammoniakalische Lösung des Alizarinblaus ist blau. Die alkoholische, ammoniakalische Lösung zeigt ein sehr charakteristisches Absorptionsspektrum [2]). Von Kalilauge oder Natronlauge wird das Alizarinblau je nach der Menge des Alkalis mit blauer oder grüner Farbe gelöst. Die blauen Lösungen enthalten wahrscheinlich die sauren, die grünen die neutralen Salze. Ueberschüssiges Alkali fällt den Farbstoff in bläulichgrünen Flocken. Die meisten Salze der anderen Metalle erzeugen in den ammoniakalischen Lösungen des Alizarinblaus blaue oder grünlichblaue Fällungen. Der Eisenlack, Kalklack und Barytlack sind grünlichblau, der Thonerdelack und Chromlack blauviolett, der Zinnlack rothviolett. Hierauf beruht die Anwendung des Alizarinblaus im Kattundruck.

---

[1]) C. Graebe, Ber. (1884) 17, 170. — [2]) Ber. (1878) 11, 1372.

Handelsprodukt und Verwendung[1]). Das Alizarinblau kommt als eine bräunlichviolette Paste von etwa 10 bis 12 Proc. Trockengehalt in den Handel. Zur Prüfung einer Paste wird bei 105° der Trockenrückstand bestimmt und eine Druckprobe vorgenommen.

Das Alizarinblau wird besonders zum Druck auf Kattun verwendet. Stellt man die Farbe nur aus dem Farbstoff, Verdickung, Natronlauge und Zinkstaub her, so erhält man durch Dämpfen eine lebhafte, aber nicht sehr echte Farbe; bessere Resultate werden mit Zusatz von Eisen- und Chromsalzen erhalten. Als Beize wird jetzt stets essigsaures Chromoxyd angewendet. Man verfährt beim Aufdruck wie bei Alizarin, indem man den Farbstoff, die Beize und ein Verdickungsmittel aufdruckt und den blauen Chromlack durch Dämpfen hervorruft. Es ist bei Alizarinblau ein längeres Dämpfen als bei anderen Anthracenfarben nöthig (vergl. auch Alizarinblau S).

Nach G. Stein[2]) druckt man z. B. auf die mit Türkischrothöl präparirte Waare:

5 640 g	Verdickung,
2 820 „	Alizarinblau von 10 Proc.,
630 „	essigsaures Chrom von 16° B. und
910 „	salpetersaure Magnesia von 15° B.
10 000 g.	

Die Farbe ist seifen- und chlorecht und wird am besten nach dem Dämpfen durch dünnes Kalkwasser geführt, um reines Weiss zu erzielen.

Beim Färben mit Alizarinblau setzt man wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz eine kleine Menge Seife oder besser Oleïn- oder Ricinusölsulfosäure mit einem geringen Ueberschuss von Ammoniak hinzu, und zwar auf 1 Thl. Alizarinblau von 10 Proc. 1 bis 2 Thle. Fettsäuren. Man erhitzt auf 70°, treibt in einer Stunde zum Kochen und unterhält dieses eine halbe Stunde. Die Anwesenheit von Natriumphosphat begünstigt das Färben. Kreide ist nicht schädlich, Aetzkalk aber giebt einen unlöslichen Lack. Um eine Küpe für Baumwolle herzustellen, reducirt man am besten mit Zink und Natronlauge oder mit saurem schwefligsaurem Natrium. Nach der Oxydation durch die Luft giebt man eine kalte Passage durch Chlorkalk oder besser Kaliumdichromat und etwas Kalkwasser.

---

[1]) Graebe, Ann. (1880) **201**, 335; Köchlin und Prud'homme, Zeitschrift chem. Grossg. **3**, 663; Dingl. (1878) **230**, 434. — [2]) Ibid. (1882) **424**, 311.

Die **Badische Anilin- und Sodafabrik**[1]) giebt zum Färben von Wolle mit Alizarinblau folgende Vorschrift:

Beize für	100	kg	Wolle,
	20	„	Chromalaun,
	10	„	Weinstein,
Färbebad	20	„	Farbstoff als Paste von 10 Proc.,
	20	„	Disulfit (saures schwefligsaures Natron)
(oder	6	„	Farbstoff S — für dunkle Nüancen).

Die Wolle (lose, Garn oder Tuch) wird gut gewaschen (ein Zusatz von Ammoniak zum Waschwasser ist sehr empfehlenswerth) und nass in die Lösung der Beize (Chromalaun und Weinstein) eingebracht, darin $1^1/_2$ bis 2 Stunden kochend gebeizt und ausgewaschen. Die so gebeizte Wolle kommt dann sogleich in das auf 70^0 erwärmte Färbebad und wird darin kochend aufgefärbt. Das Färben beginnt bei 70^0 und wird circa $1^1/_2$ bis 2 Stunden kochend ausgeführt. Bei Anwendung von reinem (kalkfreiem) Wasser werden dem Bade nach dem Ausfärben 10 kg essigsaurer Kalk (statt dessen kann auch Kreide in feiner Vertheilung angewendet werden) auf 100 kg Wolle zugesetzt und damit noch $^1/_2$ Stunde heiss ausziehen gelassen. Je nach dem Kalkgehalt des Wassers kann der Zusatz von Kalk, ebenso wie bei dem Färben mit Alizarin vermindert werden, ein Ueberschuss von Kalk schadet jedoch nichts. Dann folgt Waschen, Seifen etc. Zum Nüanciren kann die so gefärbte Wolle beliebig mit anderen Farbstoffen in saurem Bade überfärbt werden.

Der Farbstoff (Chromlack) ist gegen Licht, Seife, Soda und Chlorkalk sehr beständig und ist demnach widerstandsfähiger wie Indigo. Der Farbenton hat grosse Aehnlichkeit mit Indigblau. Er wird durch Natronlauge und alkalische Erden ins Grünliche gezogen. Salzsäure, Citronensäure, eine Mischung aus gleichen Theilen Salzsäure, Zinksalz und Wasser bewirken eine mehr ins Violette stechende Färbung.

Alizarinblau S [B]:

$$C_{17}H_{11}NO_{10}S_2Na_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO[1]\\ [2]CO[2]\end{matrix}\right\}C_6\left\{\begin{array}{l}[6]OH\\ [5]OH\\ [4]\ N{=}CH\\ \qquad\ \ |\\ [3]CH{=}CH\end{array}\right. + 2NaHSO_3.$$

Dieser aus der Natriumbisulfitverbindung des Alizarinblaus bestehende Farbstoff ist die jetzt gewöhnliche Form, in welcher das

---

[1]) Privatmittheilung.

Alizarinblau in Verbindung mit Chrombeizen zum Färben der Faser Anwendung findet.

Der Farbstoff wurde 1881 von H. Brunck entdeckt, und das Verfahren seiner Darstellung der Badischen Anilin- und Sodafabrik durch das Patent Nr. 17 695 vom 14. August und durch das Zusatzpatent Nr. 23 008 vom 5. September 1882 geschützt.

Diese Patente lauten folgendermaassen:

D. R.-P. Nr. **17695**: Verfahren zur Ueberführung von Alizarinblau in eine lösliche Verbindung und zur Anwendung derselben zum Drucken und Färben.

Der Gegenstand unserer Erfindung besteht in der Darstellung wasserlöslicher Verbindungen des Alizarinblaus mit sauren schwefligsauren Alkalien, welche wir Alizarinblau S nennen.

Man erhält eine solche wasserlösliche Verbindung, indem man z. B. Alizarinblau in der feinen Vertheilung, in welcher es in den Handel kommt, in Form einer Paste von 10 bis 12 Proc. Trockengehalt mit 25 bis 30 Proc. einer 30° B. (1,25 spec. Gew.) starken Lösung von dem Bisulfit zusammenrührt und diese Mischung 8 bis 14 Tage sich selbst überlässt. Filtrirt man dann diese Lösung, so bleibt im Rückstande unverändertes Alizarinblau, welches von Neuem zu demselben Zweck benutzt werden kann. Im Filtrat ist dagegen die neue Verbindung, die man entweder direkt zur Verwendung bringt, oder aus welcher man durch Fällen mit Salzen, z. B. Kochsalz, oder durch Verdunsten bei niedriger Temperatur die Bisulfitverbindung des Alizarinblaus in fester, krystallinischer Form gewinnen kann.

Das Alizarinblau S in der ursprünglich erhaltenen Lösung, oder in einer solchen, welche man erhält durch Auflösung der verdunsteten oder mit Salzen gefällten Masse, hat folgende Eigenschaften:

Die Lösung ist von braunrother Farbe und scheidet beim Zusatz von starken Säuren oder beim Sättigen mit kohlensauren Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur Alizarinblau ab; dieselbe Zersetzung erfolgt beim Erwärmen über ungefähr 70° C.

Eine Auflösung des Alizarinblaus S kann dagegen mit freier Essigsäure oder Weinsäure, sowie mit den Kalk-, Magnesia- und Chromsalzen der Essigsäure versetzt werden, ohne dass bei gewöhnlicher Temperatur eine Zersetzung oder Lackbildung erfolgt. Diese wichtige Eigenschaft gestattet, die Mischung von Alizarinblau S mit den Farblack bildenden Metallsalzen der Faser in Lösung zuzuführen und durch Dämpfen bei niedriger Temperatur (70 bis 100° C.) den echten blauen Farbstoff in der thierischen Faser oder Pflanzenfaser in vollkommener Weise zu fixiren. Die Thonerde-, Eisen- und andere Metallsalze zersetzen das Alizarinblau S leichter als das essigsaure Chromoxyd und geben die entsprechenden Lacke.

Patentansprüche: 1. Darstellung einer wasserlöslichen Verbindung des Alizarinblaus mit sauren schwefligsauren Alkalien.

2. Die Erzeugung von Alizarinblau oder von Metallverbindungen desselben (Farblacken) auf der Faser mittelst der oben beschriebenen Verbindung, Alizarinblau S genannt.

D. R.-P. Nr. 23008: Verfahren zur Darstellung von in Wasser löslichen Verbindungen aus Alizarinblau und Sulfiten.

1. Zur Ueberführung von Alizarinblau in eine wasserlösliche Verbindung eignen sich statt der in unserem Hauptpatente P. R. Nr. 17695 genannten sauren schwefligsauren Alkalien ebenfalls die durch Auflösen der betreffenden Oxyde, beziehungsweise Hydrate und Karbonate in wässeriger schwefliger Säure darstellbaren Sulfite von Calcium, Baryum, Strontium, Magnesium, Zink, Mangan, Aluminium, Chrom und Eisen, sowie die Doppelverbindungen genannter Sulfite mit den schwefligsauren Alkalien. Im Uebrigen erfährt das in P. R. Nr. 17695 beschriebene Verfahren keine wesentliche Abänderung. Das Alizarinblau wird in möglichst fein vertheiltem Zustande und zweckmässig in Teigform mit den koncentrirten Sulfitlösungen gemischt und einige Zeit sich selbst überlassen. Wenn genügende Umwandlung eingetreten ist, wozu ungefähr 14 Tage erforderlich sind, wird die Mischung filtrirt, der Filterrückstand mit Wasser erschöpft und die erhaltene Lösung durch Zusatz von Kochsalz gefällt. Die sich krystallinisch abscheidenden Alizarinblauverbindungen werden mechanisch von der Mutterlauge getrennt und bei niederer, 50° nicht überschreitender Temperatur getrocknet. Zum Drucken und Färben lassen sich dieselben wie das nach dem Verfahren unseres Hauptpatentes erhaltene wasserlösliche Alizarinblau (Alizarinblau S) verwenden.

Beispiel: 1 kg Alizarinblau in Teig von 20 Proc. Trockengehalt wird mit 1 kg Zinksulfitlösung von 20° B. (1,16 spec. Gew.), dargestellt durch Einleiten von schwefliger Säure in Wasser, worin Zinkoxyd suspendirt ist, gut vermischt und bei gewöhnlicher Temperatur, vor Luftzutritt geschützt, 14 Tage stehen gelassen, sodann filtrirt und der Filterrückstand mit Wasser erschöpft. Die braunrothe Lösung wird mit Kochsalz gesättigt und nach erfolgter Abscheidung die krystallinische Zinksulfitverbindung des Alizarinblaus filtrirt und getrocknet. Dieselbe ist ein rothbraunes Pulver, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Salzlösungen; beim Kochen der wässerigen Lösung zerlegt sich die Verbindung in schweflige Säure und den Zinklack des Alizarinblaus.

2. Die Einwirkung der Sulfite auf das Alizarinblau wird erheblich durch die Gegenwart von Lösungsmitteln des Alizarinblaus beschleunigt. Derartige Lösungsmittel sind Alkohol, Essigäther und Essigsäure; ein Zusatz derselben von 10 bis 15 Proc. der Mischung genügt.

Bei Anwendung der Essigsäure verfahren wir z. B. folgendermaassen: 10 kg Alizarinblau in Teig von 20 Proc. Trockengehalt, 10 kg Natriumbisulfitlösung von 30° B. (1,25 spec. Gew.), 2 kg Essigsäure von 8° B. (1,06 spec. Gew.) werden, gut gemischt und vor Luftzutritt geschützt, bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Bereits nach etwa acht Tagen ist die Umwandlung des Alizarinblaus in seine wasserlösliche Verbindung nahezu vollständig. Die Mischung wird sodann filtrirt, der Filterrückstand mit Wasser erschöpft und durch Zusatz von Kochsalz beziehungsweise Alkohol das wasserlösliche Alizarinblau aus seiner Lösung abgeschieden.

In derselben Weise verfährt man bei Anwendung der unter 1. genannten Sulfite an Stelle des in vorstehendem Beispiel genannten Natriumbisulfits.

Statt freie Essigsäure dem Gemisch von Alizarinblau und Sulfitlösung zuzusetzen, erzielt man selbstverständlich auch dieselbe Wirkung dadurch,

dass man ein Gemisch von Alizarinblau und den Lösungen der entsprechenden essigsauren Salze mit schwefliger Säure sättigt, da letztere bekanntlich die essigsauren Salze unter Bildung von freier Essigsäure und schwefligsauren Salzen zersetzt.

3. Bekanntlich geben Reduktionsmittel mit Alizarinblau in alkalischer Lösung eine Reduktionsküpe. Mit Zinkstaub, hydroschwefliger Säure oder Traubenzucker erhält man bei Gegenwart verdünnter Natronlauge oder Kalilauge eine gelbbraune Lösung, aus der sich der Farbstoff bei Gegenwart von Luft mit blauer Farbe wieder abscheidet (Ann. d. Chem. Bd. 201, S. 339). Wird diese Lösung indessen bei abgehaltenem Luftzutritt mit einer Mineralsäure schwach übersättigt, wozu man sich zweckmässig der schwefligen Säure bedienen kann, so scheidet sich die darin enthaltene Leuko- oder Hydroverbindung des Alizarinblaus ab. Diese Verbindung lässt sich nun genau wie das Alizarinblau selbst nach dem in unserem Patente P. R. Nr. 17695, sowie nach dem vorstehend sub 1. und 2. beschriebenen Verfahren in wasserlösliche Sulfitverbindungen überführen, welche nach dem Abscheiden in fester Form und Trocknen sich wie die entsprechenden, direkt aus dem Alizarinblau dargestellten wasserlöslichen Farbstoffe verhalten.

Beispiele: 5 kg Alizarinblau in Teig von 20 Proc. Trockengehalt werden mit einer Lösung von 1 kg Traubenzucker in 1 Liter Wasser und 5 kg einer 20procentigen Natronlauge so lange gelinde erwärmt, bis eine klare tiefblaue Reduktionsküpe des Alizarinblaus entstanden ist. Diese Lösung wird bei Vermeidung von Luftzutritt mit schwefliger Säure in Gasform gesättigt und dann sich selbst überlassen.

Nach etwa acht Tagen wird die Mischung filtrirt und aus dem Filtrate durch Zusatz von Kochsalz, beziehungsweise Alkohol das wasserlösliche Alizarinblau in fester krystallinischer Form abgeschieden. Dasselbe besitzt nach dem Abfiltriren und Trocknen bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur die wesentlichen Eigenschaften des in unserem Hauptpatent beschriebenen Alizarinblaus S.

Wird die wie vorstehend erhaltene Reduktionsküpe des Alizarinblaus mit verdünnter Salzsäure schwach übersättigt und dann mit Zinksulfitlösung oder der Lösung eines anderen der unter 1. genannten Metallsulfite vermischt, so bilden sich die entsprechenden wasserlöslichen Metallverbindungen, welche durch Erhitzen über ungefähr 70° C. sich unter Abscheidung der entsprechenden Farblacke des Alizarinblaus zersetzen.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Verbindungen des Alizarinblaus durch Mischen desselben mit den durch Auflösen der betreffenden Oxyde, beziehungsweise Hydrate, Karbonate oder Acetate in wässeriger schwefliger Säure darstellbaren Lösungen der Sulfite von Calcium, Baryum, Strontium, Magnesium, Zink, Mangan, Aluminium, Chrom und Eisen, sowie der Doppelverbindungen genannter Sulfite mit den schwefligsauren Alkalien, Stehenlassen des Gemisches bis zur erfolgten Löslichmachung des Alizarinblaus und Abscheidung der wasserlöslichen Verbindung aus der erhaltenen Lösung durch Zusatz von Kochsalz, Trennung des Niederschlages von der Mutterlauge, beziehungsweise Trocknen desselben bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur.

2. Die Anwendung von Alkohol, Essigäther oder Essigsäure als Zusätze zu dem Gemisch von Alizarinblau mit schwefligsauren Alkalien oder den unter 1. genannten Sulfiten.

3. Die Anwendung der durch alkalische Reduktionsmittel aus dem Alizarinblau entstehenden Hydro- oder Leukoverbindung desselben an Stelle des in P. R. Nr. 17 695 und in den vorstehenden Verfahren genannten Alizarinblaus.

Die Darstellung und Eigenschaften des Alizarinblaus S sind im Wesentlichen bereits in dem Patent Nr. 17 695 angegeben. Von letzteren ist hier noch nachzutragen, dass der Farbstoff ein chokoladebraunes Pulver bildet, welches in Alkohol unlöslich ist, aber von Wasser leicht mit gelbbrauner Farbe gelöst wird. Auf Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung wird letztere mehr rothgelb. Natronlauge färbt die wässerige Lösung blauviolett. In koncentrirter Schwefelsäure ist der Farbstoff mit dunkelgelber Farbe löslich; beim Verdünnen mit Wasser fällt ein brauner Niederschlag aus.

Anwendung. Die Badische Anilin- und Sodafabrik empfiehlt folgende Vorschriften [1]) zum Färben und Drucken mit Alizarinblau S.

A. Auf Baumwolle.

I. Alizarinblau S auf Stückwaare geklotzt.

Man bedient sich eines Traganthschleims, der pro Liter Wasser 15 g Traganth enthält, und wendet zur Bereitung eines Färbebades an:

850 g Traganthschleim,
75 bis 100 „ Alizarinblau S oder SC und
150 resp. 200 „ essigsaures Chrom von 10° B.

Der Stoff wird durch das Färbebad gut durchgeklotzt, getrocknet und kurze Zeit (circa 10 bis 20 Minuten) ohne Druck gedämpft. Die Farbe entwickelt sich hierbei vollkommen. Es bietet keinen Vortheil, den Stoff vor der Anwendung zu ölen oder sonst zu präpariren. Die so erhaltene Farbe ist vollständig echt, sie verändert sich weder durch kochendes Seifen noch im Licht.

II. Klotzvorschrift für Alizarinblau auf loser Baumwolle.

Zum Klotzen mit den Pulverfarben Alizarinblau S und SR bereitet man Lösungen dieser Farbstoffe in kaltem Wasser. Man mischt 1 kg Farbstoff (in Pulver), 8 Liter kaltes Wasser (am besten kaltes Kondensationswasser) und setzt nach vollständiger Lösung 1 Liter essigsaures Chrom von 20° B. zu.

---

[1]) Privatmittheilungen der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

Für die Teigfarben Alizarinblau SW i/Tg und SRW i/Tg sind folgende Verhältnisse anzuwenden:

5 kg Farbstoff (in Teig),
6 Liter kaltes Wasser,
1 „ essigsaures Chrom von 20° B.

Die lose oder gekämmte Baumwolle wird in obigen Lösungen gut und gleichmässig benetzt, resp. eingestampft, dann der Ueberschuss der Farblösung hydraulisch ausgepresst (per Quadratcentimeter gepresster Fläche 50 kg Druck) oder in der Centrifuge ausgeschleudert. Nach dem Auspressen wird die Baumwolle unter Vermeidung einer höheren Temperatur als 40° C. gut getrocknet und nach dem Trocknen 1 bis 2 Stunden ohne Druck gedämpft.

Nach dieser Methode bleiben circa 35 bis 40 Proc. des Gewichts der Baumwolle an Farbstofflösung in der Waare, d. i. circa $3^1/_2$ bis 4 Proc. Farbstoffpulver.

Die ausgeschleuderte oder abgepresste Lösung wird wieder gesammelt und zu weiteren Operationen verwendet.

III. Aufdruck von Alizarinblau X, Alizarinblau S i/Tg, Alizarinblau SR i/Tg, Alizarinblau S und Alizarinblau SR auf Baumwolle.

Der zu bedruckende Stoff bedarf für den Aufdruck von Alizarinblau keiner Präparation mit Türkischrothöl.

Man verwendet folgende Stärkeverdickung:

1 kg Weizenstärke,
0,5 „ lichtgebrannte Stärke,
10 Liter Wasser.

1. Alizarinblau X.

Der Alizarinblauteig wird durch 2- bis 3tägiges oder längeres Stehenlassen mit Natriumbisulfit in die lösliche Alizarinblaubisulfitverbindung umgewandelt. Man erkennt die vollständige Umwandlung daran, dass sich eine kleine Probe des Ansatzes in Wasser vollständig zu einer klaren braunen Flüssigkeit auflöst.

Ansatz.

4 kg Alizarinblau X,
1 „ Natriumbisulfit von 38 bis 40° B.

Druckfarbe für dunkle Nüancen.

300 g Alizarinblauansatz,
50 ccm essigsaures Chrom von 20° B.,
650 g Stärkeverdickung,
______
1000 g.

2. Alizarinblau S i/Tg.

Das lösliche Alizarinblau S i/Tg. wird ohne Zusatz von Bisulfit aufgedruckt. Bedingung zur Erlangung gleichmässiger Resultate ist sehr gutes Aufrühren des Alizarinblau-S-teiges vor jedesmaligem Gebrauch.

Druckfarbe.

a) Für dunkle Nüancen.

200 g Alizarinblau S i/Tg.,
32 ccm essigsaures Chrom von 20° B.,
768 g Stärkeverdickung,
______
1000 g.

b) Für helle Nüancen.

25 g Alizarinblau S i/Tg.,
4 ccm essigsaures Chrom von 20° B.,
971 g Stärkeverdickung,
______
1000 g.

Trocknen, zwei Stunden bei $^1/_2$ Atmosphäre dämpfen, waschen und seifen.

3. Alizarinblau SR i/Tg.

Alizarinblau SR i/Tg. ist besonders für ganz dunkelblaue Böden zu empfehlen. Die Anwendung ist dieselbe wie bei Alizarinblau S i/Tg.

Druckfarbe.

300 g Alizarinblau S i/Tg.,
50 ccm essigsaures Chrom von 20° B.,
650 g Stärkeverdickung,
______
1000 g.

Trocknen, zwei Stunden bei $^1/_2$ Atmosphäre dämpfen, waschen und seifen.

4. Alizarinblau S.

Das Alizarinblau S wird direkt in der Verdickung durch anhaltendes Einrühren gelöst.

Druckfarbe.

a) Für dunkle Nüancen.

60 g Alizarinblau S,
32 ccm essigsaures Chrom von 20° B.,
908 g Stärkeverdickung,
1000 g.

b) Für helle Nüancen.

200 g Druckfarbe a,
800 „ Stärkeverdickung,
1000 g.

Trocknen, zwei Stunden bei $^1/_2$ Atmosphäre dämpfen, waschen und seifen.

5. Alizarinblau SR.

Alizarinblau SR ist wie die entsprechende Teigmarke besonders geeignet zur Erzeugung von ganz dunklem Blau.

Druckfarbe.

90 g Alizarinblau SR,
50 ccm essigsaures Chrom von 20° B.,
860 g Stärkeverdickung,
1000 g.

Trocknen, zwei Stunden bei $^1/_2$ Atmosphäre dämpfen, waschen und seifen.

B. Auf Wolle.

Alizarinblau wurde 1880 von der Badischen Anilin- und Sodafabrik zum Färben von Wolle an Stelle von Indigo empfohlen. Für diesen Zweck eignen sich am besten die Marken Alizarinblau SW und Alizarinblau SRW, welche durch leichte Löslichkeit ausgezeichnet sind. In Folge der letzteren färben sie sehr gleichmässig und dringen gut in dichtes Gewebe ein.

Das Färbeverfahren ist dasselbe, welches oben für Alizarin mitgetheilt ist (auf 100 kg Wolle eine Lösung von 3 kg Chromkali und $2^1/_2$ kg Weinstein in 3000 Liter Wasser).

Mit Alizarinblau gefärbte Stoffe haben vor den mit Indigo gefärbten den Vortheil voraus, dass sie an den Stellen, welche der Reibung ausgesetzt sind, am Rücken, Ellbogen, an den Nähten etc. nicht weisslich und unansehnlich werden, wie dieses bei Indigo, welcher die Faser niemals vollständig durchfärbt, der Fall ist.

Zum Aufdruck auf Wolle wird folgende Vorschrift angegeben:

200 g	Alizarinblau S i/Tg.,
20 „	essigsaures Chrom von 20° B.,
50 „	Glycerin,
730 „	Stärkeverdickung,
1000 g.	

Weitere Derivate des Alizarinblaus sind durch die kürzlich ausgelegten Patentanmeldungen [1]) B. 8868 und B. 9003 der Badischen Anilin- und Sodafabrik bekannt geworden. Dieselben lauten wie folgt:

D. P. A. B. 8868. — Badische Anilin- und Sodafabrik. — Verfahren zur Darstellung von blauen bis grünen Schwefelsäurederivaten des Alizarinblaus.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alizarinblau entstehen eigenthümliche, bisher unbekannt gebliebene Derivate desselben, von denen zunächst die folgenden ein technisches Interesse beanspruchen.

I. Alizarinblauschwefelsäure.

Mit diesem Namen bezeichnen wir ein durch gemässigte Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure entstehendes Produkt, welches sich durch seine Zusammensetzung und sein Verhalten als ein Schwefelsäureester des Alizarinblaus kennzeichnet. Relativ beständig gegen Alkalien, wird dieser Körper äusserst leicht durch Säuren in Alizarinblau und Schwefelsäure gespalten. Auf dieser Eigenschaft beruht seine technische Verwerthbarkeit, welche insoweit der unserer Sulfitverbindungen des Alizarinblaus (D. R.-P. Nr. 17 695 und 23 008) ähnlich ist, als sich in beiden Fällen die Regeneration des Alizarinblaus aus seiner löslichen Verbindung mit der Bildung seiner Metalllacke in den Färbe- oder Druckprocessen vereinigen lässt.

Zur Darstellung der „Alizarinblauschwefelsäure" kann man sich der wasserfreien Schwefelsäure in ihren verschiedenen bekannten Anwendungsformen bedienen, z. B. als freies Anhydrid oder rauchende Schwefelsäure.

Wesentlich ist es, dass die Einwirkung bei niederer Temperatur verläuft. Zweckmässig verfährt man, wie folgt: 10 kg trockenes und möglichst fein gepulvertes Alizarinblau werden in 20 kg rauchende Schwefelsäure von ungefähr 23 Proc. freiem Anhydrid unter beständigem Umrühren während 4 bis 6 Stunden eingetragen. Darauf wird unter Luftabschluss zur Vervollständigung der Auflösung 4 bis 5 Stunden lang auf 50° C. erwärmt und dann

[1]) Mit Erlaubniss der Badischen Anilin- und Sodafabrik mitgetheilt.

nach Entfernung der Wärmequelle weitere 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur anhaltend durchgerührt.

Zur Abscheidung der so entstandenen Alizarinblauschwefelsäure wird das Reaktionsprodukt darauf vorsichtig in Eiswasser eingetragen und der Niederschlag unter Vermeidung von Temperaturerhöhung schnell abfiltrirt, mit eiskaltem Wasser gewaschen und gepresst. Da derselbe leicht veränderlich ist, so führt man ihn zweckmässig in die Handelsform eines beständigen wasserlöslichen Alkalisalzes über, indem man z. B. verdünnte Natronlauge bis zur völligen Umwandlung in das violettblaue, dem Indigotin äusserst ähnlich sehende Natronsalz zusetzt und dann die Mischung eintrocknet.

Die Alizarinblauschwefelsäure bildet saure und neutrale wasserlösliche Alkalisalze, die ersteren sind gelb bis braun, die letzteren violett bis blau gefärbt.

Die violette wässerige Auflösung des neutralen Kali- oder Natronsalzes nimmt bei starker Verdünnung die gelbe Farbe des sauren Salzes durch Dissociation an. Sofort erfolgt dieser Farbenumschlag beim Einleiten von Kohlensäure oder vorsichtigen Zusatz einer stärkeren Säure. Wird zu dieser gelb gewordenen Lösung eine weitere Menge einer Mineral- oder organischen Säure gesetzt, so scheidet sich die Alizarinblauschwefelsäure in dem Alizarin ähnlichen gelben Flocken ab, die schnell krystallinisch werden. Wird die Abscheidung in der Wärme vorgenommen, so tritt, wie vorerwähnt, der schnelle Zerfall der Alizarinblauschwefelsäure in ihre Componenten ein. Besonders schön gestaltet sich dieser Versuch bei Anwendung von Essigsäure. Aus der farblos gewordenen Flüssigkeit scheidet sich das Alizarinblau in glitzernden Krystallnädelchen ab, eine Erscheinung, welche an die Bildung des künstlichen Indigos erinnert. Wendet man eine starke Mineralsäure, z. B. Salzsäure, in genügendem Ueberschusse an, so entstehen die bekannten rothen Lösungen der entsprechenden Salze des Alizarinblaus.

Mit den alkalischen Erden und Schwermetallen bildet die Alizarinblauschwefelsäure schwer- oder unlösliche Lacke von violetter oder blauer Färbung. Die Lösungen der Alkalisalze werden sowohl durch kaustische Alkalien, als auch durch Salzlösungen (Kochsalz, Soda u. s. w.) gefällt.

Durch Zinkstaub und Kalilauge entsteht eine gelbe Reduktionsküpe, die an der Luft wieder die ursprüngliche violette Farbe annimmt.

Wie bereits erwähnt, lässt sich die Alizarinblauschwefelsäure in ähnlicher Weise wie die Sulfitverbindungen des Alizarinblaus verwenden. Wegen der frei werdenden Schwefelsäure ist sie jedoch besser zum Färben der Wolle als zum Druck der Baumwolle geeignet.

II. Alizarinblausulfosäure.

Ein beständiges Schwefelsäurederivat von der Zusammensetzung einer Monosulfosäure des Alizarinblaus entsteht, wenn man die Einwirkung einer rauchenden Schwefelsäure von mässiger Koncentration durch Erhitzen über 100° steigert. Temperatur und Zeitdauer der Operation richten sich nach der relativen Menge und dem Anhydridgehalt der Säure. So erfolgt z. B. die Sulfonirung bereits bei 100 bis 130° C., wenn man ungefähr 5 Theile einer rauchenden Schwefelsäure von 23 Proc. Anhydridgehalt anwendet, bei schwächeren Säuren muss man bis 170° und darüber erhitzen.

Zweckmässig verfährt man wie folgt: 10 kg getrocknetes und fein gepulvertes Alizarinblau werden in 50 kg rauchende Schwefelsäure von 23 Proc. freiem Anhydrid nach und nach unter gutem Umrühren eingetragen und

dann 6 bis 8 Stunden auf 120 bis 130° C. erhitzt, bis eine mit Wasser gefällte und ausgewaschene Probe sich klar in kochendem Wasser und mit lebhaft grüner Farbe in überschüssiger Kalilauge löst.

Man trägt dann das Reaktionsprodukt in Wasser ein, kocht auf, lässt bis auf ungefähr 40° erkalten, filtrirt, wäscht mit kaltem Wasser, presst und trocknet.

In völlig reinem krystallisirtem Zustande erhält man die Alizarinblausulfosäure, wenn man das, wie vorstehend dargestellte Produkt durch Digeriren mit Alkalibisulfiten, in der von uns für das Alizarinblau beschriebenen Weise (D. R.-P. Nr. 17695, 23008), in eine krystallisirte, leicht in Wasser lösliche Bisulfitverbindung überführt und diese dann mit einer Mineralsäure zerlegt.

Die freie Alizarinblausulfosäure ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser, löst sich in viel siedendem Wasser dagegen mit charakteristisch blaugrüner Farbe auf.

Ihre Alkalisalze sind sehr leicht löslich in Wasser, die blauen Lösungen ändern ihre Farbe weder beim Kochen, noch beim Verdünnen, noch auf Zusatz von Natriumbikarbonat, nehmen indessen durch überschüssig zugesetztes Natron- oder Kalihydrat eine lebhaft grüne Färbung an. Durch Kochsalz entsteht eine grünblaue Fällung des Alkalisalzes; lösliche Kalk- und Barytsalze erzeugen grünblaue Niederschläge.

Auf Zusatz von Salzsäure zu ihren alkalischen Lösungen scheidet sich die Alizarinblausulfosäure als purpurrother krystallinischer Niederschlag ab, der sich in überschüssiger Salzsäure mit rother Farbe, ähnlich wie Alizarinblau, löst und auch beim Kochen nicht verändert wird. Zinkstaub und Ammonik oder Kalihydrat erzeugen eine rothe Reduktionsküpe, welche an der Luft wieder ihre ursprüngliche Farbe annimmt.

Alizarinblausulfosäure lässt sich in derselben Weise wie Alizarinblau zum Drucken und Färben verwenden. Auf chromgebeizter Wolle fallen die Nüancen etwas grünstichiger aus, als die des Alizarinblaus.

In gleicher Weise gestatten die vorerwähnten Bisulfitverbindungen der Alizarinblausulfosäure eine den entsprechenden Verbindungen des Alizarinblaus analoge Verbindung.

III. Zwischenprodukt.

Ein von der Alizarinblauschwefelsäure wesentlich verschiedenes Derivat erhält man durch äusserst energische Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Alizarinblau. Während zur Darstellung der Alizarinblauschwefelsäure, wie vorstehend gezeigt, ein die theoretische Menge (1 Molekül) nur wenig übersteigendes Anhydridquantum ausreichend und erforderlich war, und dieses am zweckmässigsten in Form einer niedrig procentigen rauchenden Schwefelsäure zur Verwendung gelangte, vollzieht sich die glatte Bildung des in Rede stehenden Derivats erst bei Anwendung eines sehr grossen Ueberschusses von Schwefelsäureanhydrid (10 und mehr Moleküle) und am vortheilhaftesten, wenn dieses Agens in der Form einer hochprocentigen rauchenden Schwefelsäure zur Einwirkung gebracht wird. Wesentlich ist auch in diesem Falle das Einhalten einer niederen Temperatur.

Das so entstehende Derivat unterscheidet sich ausser durch seine Bildungsweise zunächst dadurch wesentlich von Alizarinblauschwefelsäure, dass es nicht wie diese in Alizarinblau zurückverwandelt werden kann, sondern — durch einen kaum minder glatt verlaufenden Zerfall — in einen blau-

grünen Farbstoff, das weiter unten beschriebene Alizarinblaugrün, übergeht. Letzteres ist dann, wie gezeigt werden wird, einer weiteren Umwandlung in Alizaringrün fähig. Dieser Zerfall des Schwefelsäurederivats vollzieht sich ferner nicht nur durch Säuren, wie bei der Alizarinblauschwefelsäure, sondern auch in alkalischer Lösung.

Zur Darstellung dieses äusserst unbeständigen Derivats, welches wir wegen seiner sofortigen Weiterverarbeitung auf Alizarinblaugrün, bezw. Alizaringrün im Vorstehenden kurz als „Zwischenprodukt" bezeichnet haben, verfährt man z. B. folgendermaassen: 10 kg völlig trockenes und fein gepulvertes Alizarinblau werden, unter Vermeidung von Temperaturerhöhung, vorsichtig binnen acht Stunden in 100 kg rauchende Schwefelsäure von 70 Proc. Anhydrid eingetragen.

Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man die Lösung dann noch weitere fünf Stunden bei circa 50° C.

Das so entstandene Produkt lässt sich nur äusserst schwer im unzersetzten Zustande abscheiden, am besten, wenn man die Säuremischung oder „Schmelze" möglichst schnell mit stark abgekühltem Schwefelsäuremonohydrat verdünnt und in dieser Form, oder auch ohne vorherige Verdünnung, auf Eisstücke tropfen lässt. Es entsteht dann ein braungelber Niederschlag und eine gelbe oder gelbbraune Lösung, aus der sich noch weitere Mengen des Derivats nach und nach als braungelbes krystallinisches Pulver abscheiden. Dasselbe ist in Wasser, Säuren und Alkalien löslich. Die sauren Lösungen sind, so lange keine Zersetzung eingetreten war, gelb, nehmen aber beim Stehen und schnell beim Erwärmen eine rothe, durch die Bildung von Alizarinblaugrün bedingte Färbung an. Die alkalischen Lösungen sind missfarbig und wenig intensiv gefärbt. Beim längeren Stehen oder kurzen Erwärmen geht die Farbe der Lösungen in den kohlensauren Alkalien allmählich durch Violett in Blau, die in überschüssigem Kali- oder Natronhydrat in Grün, d. h. in die entsprechenden Färbungen der Alizarinblaugrünlösungen über.

IV. Alizarinblaugrün.

Wie bereits erwähnt, entsteht dieser Farbstoff aus dem vorhergehenden Zwischenprodukte äusserst leicht bei dessen Zersetzung durch Alkalien oder durch Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure, schweflige Säure u. s. w.). Der Zerfall tritt selbst in verdünnten Lösungen ein.

Für die Darstellung des Alizarinblaugrüns unterlässt man aber zweckmässig die vorhergängige Abscheidung des „Zwischenproduktes" aus der wie ad III erhaltenen Säuremischung oder „Schmelze" und verdünnt diese direkt mit ungefähr der doppelten Menge von koncentrirter Schwefelsäure von 66° B. Nach kurzer Zeit kündigt sich dann die eintretende Bildung des Farbstoffs durch die von Braungrün in ein reines Rothviolett allmählich übergehende Färbung der schwefelsauren Lösung an. Schneller erfolgt die Umsetzung bei mässigem Erwärmen auf circa 50 bis 60° C.

Die Umwandlung ist beendigt, wenn eine mit Wasser gefällte Probe sich in Sodalösung mit blauer, in überschüssiger Kalilauge mit lebhaft grüner Farbe löst.

Man trägt dann die schwefelsaure Lösung in Wasser ein, filtrirt den braunrothen Niederschlag des Farbstoffes ab und wäscht denselben säurefrei.

Eine vollständige Reinigung lässt sich auch in diesem Falle, wie bei der oben beschriebenen Alizarinblausulfosäure, durch Ueberführung des Farb-

stoffes in eine lösliche Alkalisulfitverbindung und Zersetzen der filtrirten Lösung durch Schwefel- oder Salzsäure erreichen. Das Alizarinblaugrün scheidet sich dann in glänzenden nadelförmigen Krystallen ab.

In kochendem Wasser ist der Farbstoff mit schwärzlich violetter Farbe löslich, die bei starkem Verdünnen in Blaugrün umschlägt. Koncentrirte Schwefelsäure bildet eine fuchsinrothe, rauchende Schwefelsäure von 23 Proc. Anhydrid eine blaugrüne Lösung. Wie bereits erwähnt, ist die Lösung in kohlensauren Alkalien blau, in überschüssigem Kali- oder Natronhydrat grün. Auch bei grossem Ueberschuss dieser kaustischen Alkalien tritt keine Fällung ein.

Von der Alizarinblausulfosäure unterscheidet sich das Alizarinblaugrün wesentlich durch den erheblich grüneren Farbenton seiner in gleicher Weise auf der Faser erzeugten Lacke. Insbesondere zeichnen sich die Chrom-, Nickel- und Zinklacke durch ihre zum Theil lebhafte blaugrüne Färbung aus.

Für den Baumwollendruck empfiehlt sich die Anwendung des Alizarinblaugrüns in der Form seiner Sulfitverbindungen und namentlich in der Form seiner krystallisirten Natriumbisulfitverbindung, welche ähnlich wie die des Alizarinblaus nach dem Verfahren unserer Patentschrift D. R.-P. Nr. 17695 durch Auflösen des Farbstoffes in Natriumbisulfit und Abscheidung durch Kochsalz erhalten werden kann.

V. Alizaringrün.

Das Alizarinblaugrün ist — wie bereits kurz angedeutet — einer weiteren Umwandlung in Alizaringrün fähig. Das hierzu dienliche Agens ist das Schwefelsäuremonohydrat. Die Einwirkung desselben vollzieht sich beim Erhitzen über 100° und giebt sich durch den allmählich fortschreitenden Farbenwechsel der schwefelsauren Lösung von Roth in Violett zu erkennen.

Man erhält in dieser Weise das Alizaringrün z. B. durch Erhitzen von 1 Gewichtstheil Alizarinblaugrün mit 10 Gewichstheilen Schwefelsäuremonohydrat auf 120 bis 130° C. während 6 bis 8 Stunden und Abscheiden mit Wasser.

Zweckmässig vereinigt man indessen die Darstellung des „Zwischenproduktes“ (III.) mit dessen Umsetzung in Alizarinblaugrün (IV.) und der darauf folgenden Ueberführung des letzteren in Alizaringrün zu einer zusammenhängenden Operation, indem man z. B. zuerst Alizarinblau, wie vorstehend ad 3 beschrieben, mit hochprocentiger rauchender Schwefelsäure behandelt, dann die so erhaltene „Schmelze“ mit der doppelten Gewichtsmenge Schwefelsäure von 66° B. vermischt und nun langsam auf 120 bis 125° C. erhitzt. Nach achtstündigem Erwärmen wird dann in Wasser eingetragen, aufgekocht und nach dem Abkühlen bis auf 50° C. filtrirt, gewaschen und gepresst.

Der so erhaltene Farbstoff bildet blaugraue feine Krystallnadeln, ist in kaltem Wasser unlöslich und löst sich schwer in kochendem Wasser und alkalischen Flüssigkeiten. Alkalikarbonate erzeugen blaue, kaustische Alkalien grüne, im Ueberschuss des Alkalihydrats völlig unlösliche Alkaliverbindungen. Hierdurch unterscheidet sich das Alizaringrün scharf von der Alizarinblausulfosäure und dem Alizarinblaugrün und ähnelt dem Alizarinblau. Mit letzterem theilt es auch die wesentlichen Färbeeigenschaften und Lackbildungen, nur mit dem äusserst erheblichen Unterschiede, dass — wie bereits sein Name besagt — die Färbungen, insbesondere auf chromgebeizter Wolle, eine entschieden grüne Nüance besitzen. Diese Färbungen sind äusserst beständiger Natur.

Durch Behandeln mit schwefligsauren Alkalien entstehen aus dem Alizaringrün leicht lösliche, wie die des Alizarinblaus verwendbare Verbindungen.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von „Alizarinblauschwefelsäure“, darin bestehend, dass Alizarinblau durch Behandeln mit 1 bis 2 Molekülen Schwefelsäureanhydrid, vorzugsweise in der Form einer niedrigprocentigen (Nordhäuser) rauchenden Schwefelsäure, bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur bis zum Löslichwerden in Alkalien behandelt, und dann in die Handelsform eines beständigen Alkalisalzes übergeführt wird.

2. Verfahren zur Darstellung von „Alizarinblausulfosäure“, darin bestehend, dass Alizarinblau mit niedrigprocentiger (Nordhäuser) rauchender Schwefelsäure auf Temperaturen zwischen 100 und 200° C. bis zum Löslichwerden in kochendem Wasser erhitzt wird.

3. Verfahren zur Darstellung eines für die Umwandlung von Alizarinblau in „Alizarinblaugrün“ (Patentanspruch 4), bezw. in „Alizaringrün“ (Patentanspruch 6) geeigneten „Zwischenproduktes“, darin bestehend, dass Alizarinblau mit einem grossen Ueberschuss von Schwefelsäureanhydrid (10 und mehr Moleküle), vorzugsweise in der Form einer hochprocentigen rauchenden Schwefelsäure, bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur, bis zum Löslichwerden in kaltem Wasser, Säuren und Alkalien behandelt wird.

4. Darstellung von „Alizarinblaugrün“, darin bestehend, dass das nach dem Verfahren des Patentanspruches 3 erzeugte „Zwischenprodukt“ entweder nach seiner durch Eintragen in Wasser erfolgten Abscheidung, durch Erwärmen oder längeres Stehenlassen seiner sauren, bezw. alkalischen Lösungen bis zum Eintritt einer rein grünen Farbe beim Uebersättigen mit Kalilauge umgesetzt wird, oder vorzugsweise, indem man ohne vorhergängige Abscheidung des genannten „Zwischenproduktes“ dessen Umwandlung in „Alizarinblaugrün“ durch Zusatz von koncentrirter Schwefelsäure und gelindes Erwärmen bezw. Stehenlassen der schwefelsauren Lösung herbeiführt.

5. Verfahren zur Darstellung einer wasserlöslichen Verbindung des Alizarinblaugrüns mit schwefligsauren Alkalien, bestehend in dem Ersatz des Alizarinblaus durch Alizarinblaugrün in dem uns durch D. R.-P Nr. 17695 geschützten Verfahren.

6. Verfahren zur Darstellung von Alizaringrün, darin bestehend, dass Alizarinblaugrün (Patentanspruch 4) mit koncentrirter Schwefelsäure, bezw. Schwefelsäuremonohydrat auf Temperaturen von 100 bis 200° C. bis zum Unlöslichwerden in überschüssiger Kalilauge erhitzt wird, oder vorzugsweise, indem man die Darstellung des „Zwischenproduktes“ (Patentanspruch 3) mit dessen Umwandlung in Alizarinblaugrün durch koncentrirte Schwefelsäure (Patentanspruch 4) und dessen, wie vorstehend definirte Ueberführung in Alizaringrün zu einer zusammenhängenden Operation vereinigt.

D. P. A. B. 9003; Zusatz zur Patentanmeldung B. 8868. — Badische Anilin- und Sodafabrik. Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von blauen bis grünen Schwefelsäurederivaten des Alizarinblaus.

I. Alizaringrünsulfosäure.

Wird das im Hauptpatent beschriebene „Alizaringrün“ mit niedrigprocentiger rauchender Schwefelsäure, z. B. einer solchen von 8 bis 10 Proc. freiem Anhydrid, 4 bis 5 Stunden auf 130° C. erhitzt, so geht dasselbe in eine

Sulfosäure über, die im Gegensatze zum Alizaringrün in Wasser sehr leicht löslich ist.

Zweckmässig verfährt man wie folgt: 10 kg trockenes Alizaringrün werden langsam, unter stetigem Rühren, in 200 kg rauchende Schwefelsäure von 8 bis 10 Proc. freiem Anhydrid eingetragen und dann 4 bis 5 Stunden oder so lange auf 130 bis 135° C. erhitzt, bis eine Probe wasserlöslich geworden ist. Die Schmelze wird dann in Wasser gegossen, filtrirt und das Filtrat mit Kochsalz ausgesalzen.

Es ergiebt sich aus der im Hauptpatent beschriebenen Bildungsweise des Alizaringrüns aus Alizarinblau, bezw. aus Alizarinblaugrün, dass man auch von diesen Farbstoffen ausgehend, ohne vorherige Abscheidung des Alizaringrüns, die Alizaringrünsulfosäure durch schliessliches Erhitzen mit niedrigprocentiger rauchender Schwefelsäure in der vorstehend beschriebenen Weise erhalten kann.

Die Alizaringrünsulfosäure bildet kleine metallglänzende Nadeln, die sich in Wasser mit schön blaugrüner Farbe auflösen. Auf Zusatz einer Mineralsäure färbt sich die Lösung roth.

Alkalicarbonate erzeugen blaue, kaustische Alkalien grüne, im Ueberschuss des Alkalihydrats völlig lösliche Alkaliverbindungen. Diese Sulfosäure hat mit dem im Hauptpatent beschriebenen Blaugrün grosse Aehnlichkeit, unterscheidet sich aber von demselben in folgenden wesentlichen Punkten: Ihre Löslichkeit in Wasser ist grösser als die des Alizarinblaugrüns. Während die Lösung des letzteren in Schwefelsäuremonohydrat violet ist, zeigt die der Alizaringrünsulfosäure eine schmutzig braune Farbe; rauchende Schwefelsäure von 23 Proc. freiem Anhydrid erzeugt mit Alizarinblaugrün eine blaugrüne, mit Alizaringrünsulfosäure eine grasgrüne Lösung.

Auf chromgebeizter Wolle färbt die Alizaringrünsulfosäure ähnliche Töne wie das Alizaringrün. Durch Behandeln mit schwefligsauren Alkalien entstehen aus der Alizaringrünsulfosäure leicht lösliche, wie die das Alizarinblau verwendbare Sulfitverbindungen.

II. Alizarinindigblau.

Steigert man bei der im Hauptpatent beschriebenen Darstellung des Alizaringrüns schliesslich die Temperatur bis auf 210°, so bemerkt man, dass die für das Alizaringrün charakteristische violette Färbung der Schmelze in ein reines Indigoblau übergeht.

Das Reaktionsprodukt scheidet beim Eingiessen in Wasser einen Farbstoff aus, der von Alizaringrün wesentlich verschieden ist. Zweckmässig geht man indessen von dem fertig gebildeten Alizaringrün aus und verfährt wie folgt: 10 kg Alizaringrün werden in 200 kg Schwefelsäure von 66° B. eingetragen und so lange auf 200 bis 210° C. erhitzt, bis die Schmelze eine reinblaue Farbe angenommen hat, welcher Punkt in der Regel nach fünf Stunden erreicht wird. Die Schmelze wird darauf in Wasser eingetragen und der Niederschlag abfiltrirt. Das so erhaltene Alizarinindigblau bildet ein violettes metallglänzendes Pulver und ist, im Gegensatz zum Alizaringrün, in kochendem Wasser ganz unlöslich.

Alkalicarbonate und kaustische Alkalien erzeugen blaue, im Ueberschuss des Alkalihydrates völlig unlösliche Alkaliverbindungen.

Während das Alizaringrün sich in Schwefelsäure von 66° B. mit rother und in kaltem Monohydrat mit schmutzig violetter Farbe auflöst, bildet das Alizarinindigblau mit beiden Lösungsmitteln prachtvoll indigblaue Lösungen Alizarinindigblau färbt chromgebeizte Wolle in dem Indigo ähnlichen Tönen.

Alizarinindigblau wird auch gebildet, wenn man einen Theil Alizaringrünsulfosäure mit 20 Thln. Schwefelsäure von 66° B. 4 bis 5 Stunden auf 200 bis 210° C. erhitzt.

Mit schwefligsauren Alkalien bildet Alizarinindigblau ebenfalls leicht in Wasser lösliche Sulfitverbindungen, die vortheilhaft zum Färben und Drucken gebraucht werden können.

Patentansprüche. 1. Verfahren zur Darstellung von Alizaringrünsulfosäure, darin bestehend, dass das nach dem Verfahren des Hauptpatentes (Patentanspruch 6) dargestellte „Alizaringrün" entweder im fertig gebildeten Zustande oder ohne vorhergängige Abscheidung aus seiner, durch successive Behandlung von Alizarinblau mit Schwefelsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure, bezw. durch Erhitzen von „Alizarinblaugrün" mit concentrirter Schwefelsäure entstandenen, schwefelsauren Lösung mit niedrigprocentiger rauchender Schwefelsäure (vorzugsweise mit einer solchen von 8 bis 10 Proc. Anhydridgehalt) bis zum Löslichwerden in Wasser auf ungefähr 130° C. erhitzt wird.

2. Verfahren zur Darstellung von Alizarin-Indigblau, darin bestehend, dass das wie oben (Patentanspruch 1) dargestellte Alizaringrün mit concentrirter Schwefelsäure bis zum Eintritt einer rein indigoblauen Farbe auf 200 bis 210° C. erhitzt wird.

3. Verfahren zur Darstellung von Alizarinindigblau, darin bestehend, dass in dem Verfahren des vorstehenden Patentanspruches 2 das darin genannte Alizaringrün durch die im vorstehenden Patentanspruch 1 genannte Alizaringrünsulfosäure ersetzt wird.

4. Verfahren zur Ueberführung von Alizaringrünsulfosäure (Patentanspruch 1) bezw. von Alizarinindigblau (Patentanspruch 2) in wasserlösliche Sulfitverbindungen, darin bestehend, dass die genannten Derivate des Alizarinblaues an Stelle des letzteren nach dem uns durch D. R.-P. Nr. 17 695 geschützten Verfahren mit den Bisulfiten von Kali, Natron oder Ammoniak behandelt werden.

Alizarin S [B], [M]:

$$C_{14}H_7O_7SNa = C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} [1]CO[1] \\ [2]CO[2] \end{matrix} \right\} C_6H \left\{ \begin{matrix} [6]OH \\ [5]OH \\ SO_3Na \end{matrix} \right. .$$

Der auch Alizarinpulver W [By], Alizarin WSI (C. Leverkus und Söhne), früher auch Alizarinkarmin genannte Farbstoff bildet das Natronsalz der Alizarinmonosulfosäure.

Die Alizarinsulfosäure [1]) entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Alizarin. Sie trat in früherer Zeit auch bei der Darstellung des Alizarins im Grossen auf, als die Anthrachinonsulfosäuren noch mit gewöhnlicher Schwefelsäure bereitet wurden und die Schmelze mit Kaliumchlorat noch nicht eingeführt war.

Wahrscheinlich entstand sie bei der letzteren Methode aus einer noch nicht bekannten Anthrachinondisulfosäure, deren Sulfogruppen sich in einem

[1]) Graebe und Liebermann, Ann. (1871) **160**, 144; v. Perger, J. pr. Ch. (1878) N. F. **18**, 173; Graebe, Ber. (1879) **12**, 571.

Benzolrest befinden. Diese Säure: $C_6H_4\begin{Bmatrix}CO\\CO\end{Bmatrix}C_6H_2(SO_3H)_2$, geht dann beim Schmelzen mit Aetzkali zunächst in Oxyanthrachinonsulfosäure:

$$C_6H_4\begin{Bmatrix}CO\\CO\end{Bmatrix}C_6H_2\begin{Bmatrix}OH\\SO_3H\end{Bmatrix},$$

und schliesslich in Alizarinsulfosäure:

$$C_6H_4\begin{Bmatrix}CO\\CO\end{Bmatrix}C_6H\begin{Bmatrix}(OH)_2\\SO_3H\end{Bmatrix},$$

über.

Später liess sich die Oesterreichische Alizarinfabrikgesellschaft Przibram und Co. in Wien durch das D. R.-P. Nr. 3565 vom 4. April 1878 ein Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren des Alizarins und Purpurins für die Zwecke der Färberei und Druckerei schützen. Dieses Patent kam jedoch wegen der zur Zeit der Patentirung vorhandenen hohen Alizarinpreise kaum zur Ausführung und wurde bereits im Jahre 1879 gelöscht. Neuerdings hat jedoch die Badische Anilin- und Sodafabrik den Farbstoff in die Wollfärberei eingeführt und wird er auch von anderen Fabriken hergestellt.

Darstellung. 1. Nach dem Patent Nr. 3565 wird 1 Thl. getrocknetes Alizarin (oder Purpurin) mit 3 Thln. rauchender Schwefelsäure von ungefähr 20 Proc. Anhydrid unter Umrühren bei 100 bis 150° während einiger Stunden erhitzt, bis eine in Wasser gegossene Probe sich vollständig auflöst. Durch Kalk oder Baryt wird der Ueberschuss der Schwefelsäure fortgenommen und die erhaltene Sulfosäure alsdann mit irgend einer Base neutralisirt und getrocknet. Man erhält so das Salz der Thonerde, des Zinns oder Chroms, von denen das erstere zur Erzeugung von Scharlach, das zweite von Orange, das dritte von granatrothen Nüancen dient. Eine jede Base giebt dem Alizarin oder Purpurin eine andere Nüance, und die Salze lassen sich direkt ohne vorheriges Beizen der Wolle zum Färben benutzen.

2. Nach v. Perger löst man Alizarin in starker Schwefelsäure und erhitzt dieses Gemisch so lange auf 130 bis 140°, bis auf Zusatz von Wasser kein Niederschlag mehr entsteht.

3. Nach dem jetzt erloschenen D. R.-P. Nr. 15616 von Maurice Prud'homme stellt man Alizarinsulfosäure und analoge Farbstoffe in folgender Weise her:

Man löst 240 g trockenes Alizarin in 3 bis 6 kg Schwefelsäure von 66° B., versetzt ferner 1 bis 2 kg Schwefelsäure von 66° B. mit 120 g Salpetersäure von 36° B. und giesst dieses Gemisch mit der Alizarinlösung zusammen.

Das Gemisch wird in einem gusseisernen emaillirten Gefäss zwei bis drei Stunden lang auf einer Temperatur von 120 bis 130° C. erhalten oder direkt auf 160 bis 170° C. erhitzt und hiernach das Feuer gelöscht. Nach dem Erkalten giesst man die Masse in ungefähr 15 bis 20 Liter Wasser. Hiernach bringt man es auf ein Filter und wäscht es aus, um den Ueberschuss an Schwefelsäure zu benehmen. Man erhält so einen braunrothen Niederschlag, welcher die gebeizte Baumwolle sowie das Alizarin färbt. Die so erhaltene Farbe widersteht der Seife sehr gut.

Dieser Körper ist eine Säure, welche mit Natronhydrat oder kohlensaurem Natron Salze bildet, die die besondere Eigenschaft haben, das gebeizte Wollentuch roth, orange, violett zu färben, je nach dem angewendeten Beizmittel (Alaun, Zinnsalz, Eisenvitriol etc.).

Als Beize für Roth z. B. nimmt man auf

100 g	Wollentuch,
25 „	Alaun,
5 „	Weinstein,
3 „	Zinnsalz,

setzt dazu das für das völlige Eintauchen des Gewebes nöthige Wasserquantum und lässt eine halbe Stunde kochen.

Das Anthrapurpurin und das Flavopurpurin geben, wenn sie ebenso behandelt werden, Farbstoffe, welche wenig von denen verschieden sind, die man mit Alizarin erhält, auch haben sie dieselben Eigenschaften. Die theoretischen Verhältnisse sind 256 g Anthra- oder Flavopurpurin auf 120 g Salpetersäure.

Das Coeruleïn, auf die nämliche Art behandelt, erzeugt einen neuen, Wolle und Baumwolle grün färbenden Farbstoff.

Die so erhaltenen Körper sind Sulfosäuren des Alizarins, des Anthrapurpurins und des Flavopurpurins.

Bei der Reaktion entstehen zuerst durch Einwirkung der Salpetersäure Nitroverbindungen, welche, mit Schwefelsäure erhitzt, die Gruppe NO_2 gegen die Gruppe SO_3H austauschen. Werden diese neuen Farbstoffe mit Kali- oder Natronhydrat zusammengeschmolzen, so tauschen sie die Gruppe SO_3H gegen die Gruppe OH aus und liefern ihrerseits andere Farbstoffe.

In dieser Weise giebt die Alizarinsulfosäure Purpurin.

Die oben beschriebene Reaktion der Ersetzung der Nitro- durch die Sulfogruppe ist auch auf bereits gebildete Nitroderivate der Oxyanthrachinone anwendbar; so erzeugt z. B. das käufliche β-Nitroalizarin, mit Schwefelsäure auf 120 bis 170° erwärmt, einen Wolle oder Baumwolle braunroth färbenden Farbstoff.

Die freie Säure ist wenig bekannt. Sie bildet drei Reihen von Salzen. Ihre Kalium- und Natriumsalze sind in Wasser löslich, die Salze der alkalischen Erden und des Bleis sind in Wasser schwer löslich oder unlöslich. Je nach der Anzahl der für Wasserstoff eingetretenen Metallatome geben sie verschiedene Absorptionsspektren. Diejenigen Salze, welche der allgemeinen Formel $C_{14}H_5O_2(OH)_2SO_3M$ entsprechen, sind orange oder gelb gefärbt und geben beim Erhitzen in trockenem Zustande Alizarin. Ebenso verhält sich die freie Säure. Die Salze $C_{14}H_5O_2(OH)(OM)SO_3M$ liefern mit Ausnahme des Ammoniumsalzes kein Alizarin. Die Verbindungen der Alkalien sind rothviolett, die von Baryum und Calcium rothgelb. Die Salze $C_{14}H_5O_2(OM)_2SO_3M$ verhalten sich wie die vorigen; sie sind mehr oder weniger intensiv violett und bilden die am leichtesten löslichen Verbindungen. Durch verdünnte Salpetersäure wird die Säure zu Phtalsäure oxydirt.

Das Natriumsalz: $C_{14}H_5O_2(OH)_2SO_3Na + H_2O$, bildet orangegelbe, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Nadeln. In Kochsalzlösungen und Salzsäure ist es wenig löslich. Alkalien verwandeln die gelben Lösungen des Salzes in violette. Hieraus wird durch Salzsäure das obige Salz wieder regenerirt. Schwefelsäure scheidet die freie Säure aus. Es kommt als Alizarinkarmin in den Handel.

Anwendung. Die Badische Anilin- und Sodafabrik[1]) giebt folgende Färbevorschriften für Alizarinroth S auf Wolle. (Alaun-, Zinn-, Chrom- und Eisenbeize.)

I. Alaunbeize. Zwei Stunden kochend beizen mit

6 kg Alaun
4 „ Weinstein } 100 kg reine trockene Wolle.

Nach dem Beizen spülen. Ausgefärbt wird am gleichen oder am folgenden Tage auf frischem Färbebade, welchem 1000 Liter Wasser und 2 Liter Essigsäure von 7° B. hinzugefügt werden. Bei Anwendung von sehr hartem Wasser ist entsprechend mehr Essigsäure zu nehmen, da in einem kalkhaltigen Bade die Farbe nur dann richtig aufgeht, wenn genügend Essigsäure zugegeben wurde.

Um eine satte Nüance zu erzielen, sind für 100 kg Wolle 4 kg Alizarinroth S erforderlich. Man löst die Farbe zuerst in warmem Wasser und setzt die Lösung dem Bade zu, geht kalt ein, lässt 1/4 Stunde kalt umziehen, dann erwärmt man langsam innerhalb einer Stunde zum Kochen und erhält zwei Stunden bei dieser Temperatur, worauf der Farbstoff vollständig fixirt und das Bad ausgefärbt ist.

II. Zinnbeize. Zwei Stunden kochend beizen mit

3 kg Zinnsalz
2 „ Weinstein } 100 kg reine trockene Wolle.

Spülen. Gefärbt wird genau wie bei Alaunbeize, doch ist ein Zusatz von Essigsäure nur bei stark kalkhaltigem Wasser nothwendig. Wenn weiches Wasser benutzt wird, ist Essigsäure sogar schädlich; die Waare wird nämlich dann beim Walken leicht fleckig.

III. Chrombeize. 1 1/2 bis 2 Stunden kochend beizen mit

3 kg Chromkali
2 1/2 „ Weinstein } 100 kg reine trockene Wolle.

Spülen. Färben genau wie auf Alaunbeize.

IV. Eisenbeize. Beizen und Färben wird in einem Bade vorgenommen, da auf diese Weise egalere Färbungen erzielt werden.

---

[1]) Privatmittheilungen.

Um 100 kg reine trockene Wolle in einer satten Nüance zu färben, wird zunächst Essigsäure — wie bei Alaunbeize — dann 4 kg Alizarinroth S, 2 S oder 3 S in warmem Wasser gelöst, sodann 2kg Eisenvitriol, in kaltem Wasser gelöst, dem Färbebad zugesetzt. Man geht kalt ein, lässt eine Viertelstunde kalt umziehen, treibt langsam innerhalb einer Stunde zum Kochen und erhält hierbei zwei Stunden.

Alaun-, Zinn- und Chrombeize können ebenfalls dem Färbebade zugesetzt werden; getrenntes Beizen und Färben ist jedoch mehr zu empfehlen. Alle nach diesen Vorschriften angefertigten Färbungen sind vollkommen licht- und walkecht.

Aufdruck auf Wolle.

a) Thonerdebeize.

Die Wolle wird wie bei Alizarin (s. S. 638) präparirt:

30 g	Alizarinroth S gelöst in
100 „	Wasser,
40 „	schwefelsaure Thonerde gelöst in
100 „	Wasser,
20 „	Oxalsäure gelöst in
50 „	Wasser,
660 „	Stärkeverdickung,
1000 g.	

b) Chrombeize.

30 g	Alizarinroth S gelöst in
100 „	Wasser,
75 „	essigsaures Chrom von 20° B.,
20 „	Oxalsäure gelöst in
50 „	Wasser,
725 „	Stärkeverdickung,
1000 g.	

2. Xanthopurpurin[1]): $C_{14}H_8O_4 = C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} [1]CO[1] \\ [2]CO[2] \end{matrix} \right\} C_6H_2 \left\{ \begin{matrix} [5]OH \\ [3]OH \end{matrix} \right.$.

Das Xanthopurpurin oder Purpuroxanthin wurde von Schützenberger und Schiffert im Krapp entdeckt und ausserdem durch Reduktion von

[1]) Schützenberger und Schiffert, Bull. de la soc. ind. de Mulh. 1864, 70; Rosenstiehl, Ber. (1874) 7, 1547; (1876) 9, 1808; Liebermann und O. Fischer, Ann. (1876) 183, 213; Plath, Ber. (1876) 9, 1204; (1877) 10, 614; Schunck und Römer, Ber. (1877) 10, 172; Liebermann und Hagen, Ber. (1882) 15, 1804; Liebermann und Kostanecki, Ann. (1887) 240, 266; E. Noah, Ber. (1886) 19, 332.

Purpurin in alkalischer Lösung mit Zinnchlorür erhalten. Rosenstiehl bereitete es durch Reduktion von Purpurin in alkalischer Lösung mit weissem Phosphor. Es entsteht ausserdem nach Liebermann und O. Fischer bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das aus Purpurin und Ammoniak dargestellte Purpurinamid. E. Noah erhielt es auch neben dem vorwiegend gebildeten Anthrachryson durch siebenstündiges Erhitzen von 1 Thl. symmetrischer Dioxybenzoësäure mit 5 Thln. Benzoësäure und 25 Thln. Schwefelsäure bei 105 bis 110°.

Es ist reichlich in Alkohol, Benzol und Eisessig löslich und sublimirt in gelbrothen, schönen Nadeln, welche bei 264° schmelzen. Bei der Oxydation in alkalischer Lösung auch beim Schmelzen mit festem Aetzkali und wenig Wasser geht es in Purpurin über. Durch Oxydation mit Salpetersäure liefert es glatt Phtalsäure. Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird es in Anthracen umgewandelt. Es färbt weder Thonerde- noch Eisenbeizen. Seine Acetylverbindung schmilzt bei 183 bis 184°.

3. Chinizarin: $C_{14}H_8O_4 = C_6H_4 \left\{\begin{matrix}[1]CO[1] \\ [2]CO[2]\end{matrix}\right\} C_6H_2 \left\{\begin{matrix}[6]OH \\ [3]OH\end{matrix}\right.$,

entsteht nach Grimm[1]) durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure mit Hydrochinon (beste Methode) oder [nach Baeyer und Caro[2])] mit allen denjenigen Substanzen, welche durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Hydrochinon oder dessen Sulfosäuren übergehen. An Stelle des Hydrochinons etc. kann nach Baeyer und Caro[3]) auch p-Chlorphenol dienen (Ausbeute 8 bis 10 Proc.; als Nebenprodukte entstehen Purpurin und Chinizarinsulfosäure). Schunck und Römer[4]) erhielten es auch durch Erhitzen von Purpurin im geschlossenen Rohr auf 300°.

Es krystallisirt aus Aether in gelbrothen Blättchen, aus Benzol oder Alkohol in tiefrothen Nadeln. Die Lösungen in Aether und Schwefelsäure sind durch die grüngelbe Fluorescenz und charakteristische Absorptionsspektra[5]) ausgezeichnet. Es sublimirt in Nadeln, die bei 194 bis 195° schmelzen. Von Alkalien wird es mit blauer Farbe gelöst. Es färbt Beizen nicht an. Seine Acetylverbindung schmilzt bei 200°. Durch Oxydation mit Schwefelsäure und Braunstein wird es in Purpurin verwandelt. Jodwasserstoffsäure und Phosphor reducirt es zu Oxyhydroanthranol[6]):

$$C_6H_4 \left\{\begin{matrix}CH_2 \\ CH(OH)\end{matrix}\right\} C_6H_3(OH) \text{ (Schmelzp. 99°)},$$

woraus durch Oxydation Erythrooxyanthrachinon entsteht.

4. Anthraflavinsäure: $C_{14}H_8O_4$.

Diese auch Anthraxanthinsäure oder β-Anthraflavon genannte Verbindung wurde zuerst von Schunck[7]) aus künstlichem Alizarin abgeschieden und später von Perkin[8]), Auerbach[9]), Schunck und Römer[10]) näher untersucht. Sie bildet sich beim Schmelzen von α-Anthrachinondisulfosäure

[1]) Ber. (1873) 6, 508. — [2]) Ibid. (1874) 7, 973. — [3]) Ibid. (1875) 8, 152; vergl. Liebermann und Giesel, Ann. (1882) 212, 10; Ber. (1877) 10, 608. — [4]) Ibid. (1877) 10, 554. — [5]) Ibid. (1873) 6, 511. — [6]) Ibid. (1877) 10, 609; (1878) 11, 1611; Ann. (1882) 212, 15. — [7]) Ber. (1871) 4, 359; vergl. Ullrich und v. Perger, ibid. (1876) 9, 131, 574; Rosenstiehl, ibid. (1876) 9, 946. — [8]) Ibid. (1872) 5, 996; Journ. chem. soc. 1871, 1109. — [9]) Monit. scientif. 1872, Nr. 368, 686. — [10]) Ber. (1875) 8, 1628; (1876) 9, 379, 678; (1877) 10, 1225; (1878) 11, 969, 1176.

mit Alkali bei niederer Temperatur und viel Wasser. Nach Rosenstiehl[1]) entsteht sie auch beim Erhitzen von m-Oxybenzoësäure mit Schwefelsäure. Schunck und Römer erhielten nach der letzten Methode aus 100 g m-Oxybenzoësäure 30 g Anthraflavinsäure.

Darstellung. Man schmilzt α-Anthrachinondisulfosäure unter den oben genannten Vorsichtsmaassregeln und kocht die erhaltene Schmelze, welche gleichzeitig Oxyanthrachinonsulfosäure und Flavopurpurin enthält, mit Kalkwasser aus. Das erhaltene Filtrat liefert auf Zusatz von Salzsäure rothbraune Flocken von Anthraflavinsäure, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden.

Die Anthraflavinsäure ist fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Aether, schwer löslich in Eisessig, leicht in heissem Alkohol und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in gelben, bei 330° noch nicht schmelzenden Nadeln. In kaltem Barytwasser ist sie unlöslich (Unterschied von Isoanthraflavinsäure). Von kaltem Kalkwasser wird sie schwer, noch schwerer von heissem aufgenommen. Sie färbt gebeizte Zeuge nicht. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert sie eine bei 228° schmelzende Acetylverbindung. Durch Schmelzen mit Aetzkali geht sie in Flavopurpurin über.

5. Isoanthraflavinsäure: $C_{14}H_8O_4$,

von Schunck und Römer[2]) im künstlichen Alizarin entdeckt, entsteht durch vorsichtiges Schmelzen von β-Anthrachinondisulfosäure mit starker Kalilauge oder Natronlauge und wird am leichtesten so dargestellt.

Darstellung[3]). 1. Man erhitzt β-anthrachinondisulfosaures Natron mit Kalilauge unter Druck, wobei die Koncentration der Lauge und die Temperatur so gehalten werden müssen, dass sich möglichst wenig Isopurpurin bildet, und die Lösung der Schmelze eine rothe Farbe mit einem Stich ins Violette besitzt. Salzsäure fällt daraus einen gelbbraunen Niederschlag, der nach dem Waschen mit Wasser mit überschüssigem Kalkwasser gekocht wird. Das Isopurpurin bildet einen violetten, unlöslichen Kalklack; etwa vorhandene Anthraflavinsäure, die von einer Beimengung von α-Anthrachinondisulfosäure in dem β-anthrachinondisulfosauren Natron herrühren könnte, wird ebenfalls in Form des unlöslichen Kalksalzes abgeschieden, und nur das Kalksalz der Isoanthraflavinsäure bleibt mit blutrother Farbe in Lösung. Salzsäure fällt nun aus dieser einen rein gelben Niederschlag, aus welchem durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol die Isoanthraflavinsäure sofort in langen, krystallwasserhaltigen Nadeln erhalten wird. 2. Um sie aus künstlichem Alizarin zu isoliren, kocht man Alizarin mit Gelbstich mit Kalkwasser aus, versetzt das Filtrat mit Salzsäure und nimmt den dabei entstehenden Niederschlag nach dem Auswaschen mit kaltem Barytwasser auf. Dabei geht die Isoanthraflavinsäure in Lösung, während die Anthraflavinsäure zurückbleibt. Aus dem Filtrat wird die erstere auf Zusatz von Salzsäure ausgefällt und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt.

Sie ist fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Aether, schwer löslich in Eisessig, besser wird sie von verdünntem Alkohol aufgenommen und

[1]) Ber. (1876) 9, 946; (1877) 10, 2171; Monit. scientif. (1879) [3] 9, 566; vergl. Liebermann und v. Kostanecki, Ann. (1887) 240, 265. — [2]) Ber. (1875) 8, 1628; (1876) 9, 379, 682. — [3]) H. Römer und M. Schwarzer, ibid. (1882) 15, 1041.

krystallisirt daraus mit Krystallwasser in gelben, über 330° schmelzenden Nadeln. Von Alkalien und alkalischen Erden wird sie leicht mit tiefrother Farbe gelöst. Leitet man in die Lösung der Säure in kaltem Barytwasser Kohlensäure, so scheidet sich die freie Säure ab, wird aber beim Kochen wieder gelöst. Sie färbt gebeizte Zeuge nicht. Beim Schmelzen mit Aetzkali geht sie in Isopurpurin (Anthrapurpurin) über. Ihre Acetylverbindung schmilzt bei 195°. Wird die Isoanthraflavinsäure mit Zinkstaub und Ammoniak behandelt, so entsteht nach H. Römer und M. Schwarzer glatt Desoxyisoanthraflavinsäure: $C_{14}H_{10}O_3$, welche aus verdünntem Alkohol in goldgelben, glänzenden, bei 330° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Dieser Verbindung kommt wahrscheinlich die Konstitutionsformel $C_6H_3(OH)\left\{\begin{matrix}CO\\CH_2\end{matrix}\right\}C_6H_3(OH)$ zu. Durch starke Salpetersäure wird die Isoanthraflavinsäure in Tetranitroisoanthraflavinsäure: $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$, umgewandelt.

6. Metabenzdioxyanthrachinon: $C_{14}H_8O_4$,

wurde von Schunck und Römer[1]) aus dem Anthraflavon isolirt, welches durch Einwirkung von koncentrirter Schwefelsäure auf m-Oxybenzoësäure entsteht und neben dem genannten Dioxyanthrachinon noch dessen Isomere, Anthraflavinsäure und Anthrarufin, enthält.

Darstellung. Was zunächst die Darstellung des Anthraflavons[2]) anbetrifft, so bringt man nach Rosenstiehl[3]) in einen langhalsigen Kolben 40 g m-Oxybenzoësäure, 180 g Schwefelsäure und 20 g Wasser und erhitzt das Gemisch im Oelbade vier Stunden lang auf 190°. Während der Operation entweicht etwas schweflige Säure. Man giesst darauf in Wasser und wäscht den erhaltenen Niederschlag so lange aus, bis das Filtrat beinahe farblos abläuft. Das so erhaltene Anthraflavon (Ausbeute 40 Proc.) wird sodann nach Schunck und Römer wiederholt mit Barytwasser ausgekocht, wobei rohes Anthrarufin als ein braunschwarzes Pulver zurückbleibt. Dieser Rückstand liefert durch Sublimation und Krystallisiren des Sublimates aus Eisessig reines Anthrarufin (Ausbeute 2 Proc.). Der in Barytwasser lösliche Theil des Anthraflavons besteht aus Anthraflavinsäure (30 Proc.) und Metabenzdioxyanthrachinon (4 bis 5 Proc.). Um diese beiden Substanzen zu trennen, versetzt man die Lösung in Barytwasser mit Salzsäure, löst den ausfallenden Niederschlag in Alkohol und versetzt mit essigsaurem Blei, wodurch Unreinlichkeiten abgeschieden werden. Das Filtrat davon zeigt auf Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure eine rein gelbe Farbe und liefert beim Erkalten eine krystallinische Masse. Letzterer wird durch Kochen mit Benzol das Metabenzdioxyanthrachinon entzogen, während die Anthraflavinsäure zurückbleibt.

Es ist unlöslich in Wasser und Schwefelkohlenstoff, löslich in Benzol, Aether und Chloroform mit gelber Farbe. Die Lösungen zeigen keine Absorptionsstreifen, nur eine Verdunkelung im Blau. Von Schwefelsäure wird es mit braungelber (Isoanthraflavinsäure mit blutrother) Farbe aufgenommen. In Kalilauge, Sodalösung oder Ammoniak löst es sich mit gelber Farbe. Das Kalksalz ist fast unlöslich. Es färbt Beizen nicht an. In Eisessig und Alkohol ist es leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in gelben, wasserfreien,

[1]) Ber. (1877) 10, 1226; (1878) 11, 969, 1176. — [2]) Barth und Senhofer, Ann. (1873) 170, 100. — [3]) Wurtz, Dictionnaire de chimie, Suppl. p. 183; vergl. Monit. scientif. (1879) [3] 9, 566.

bei 291 bis 293° schmelzenden Nadeln. Beim Schmelzen mit Kalihydrat geht es in Isopurpurin über. Die Diacetylverbindung schmilzt bei 199°.

7. Anthrarufin: $C_{14}H_8O_4 = C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[6]OH\\ [1]CO[1]\\ [2]CO[2]\\ \quad OH[5]\end{array}\right\}C_6H_3,$

entsteht nach Schunck und Römer[1]) in kleiner Menge beim Erhitzen von m-Oxybenzoësäure mit Schwefelsäure und findet sich daher im Anthraflavon (s. o.). Es wird leichter nach Liebermann und Boeck[2]) erhalten, wenn man die β-Anthracendisulfosäure mit Kali schmilzt, das dabei entstehende β-Dioxyanthracen (Rufol) acetylirt, das gebildete Diacetyldioxyanthracen (Schmelzp. 197 bis 199°) oxydirt und aus dem gewonnenen Diacetyldioxyanthrachinon die Acetylgruppen durch Kochen mit Alkalien abspaltet. Man kann auch einfacher die β-Anthracendisulfosäure oxydiren und die erhaltene ϱ-Anthrachinondisulfosäure mit Kali verschmelzen.

Es ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Aether und Schwefelkohlenstoff, reichlicher in Benzol. Diese Lösungen sind gelb gefärbt und zeigen keine Absorptionsstreifen. Aus Alkohol krystallisirt es in gelben Tafeln, die bei 280° schmelzen. Es ist in koncentrirter Schwefelsäure löslich. Koncentrirtere Lösungen erscheinen im durchfallenden Licht kirschroth, im auffallenden zeigen sie eine starke, kermesfarbene Fluorescenz. Verdünntere Lösungen nehmen eine prächtige karmoisinrothe Färbung an. Nur sehr verdünnte Lösungen zeigen zwei äusserst scharfe Absorptionsbänder und ein drittes schwächeres. In Kalilauge ist das Anthrarufin mit gelber Farbe löslich. Von Ammoniak, Sodalösung, Kalk- oder Barytwasser wird es nicht gelöst. Es färbt Beizen nicht. Die Acetylverbindung schmilzt bei 245°. Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert das Anthrarufin Oxyanthrarufin (= Oxychrysazin).

8. Chrysazin: $C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[4]OH\\ [1]CO[1]\\ [2]CO[2]\\ \quad OH[6]\end{array}\right\}C_6H_3$ oder $C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[6]OH\\ [1]CO[1]\\ [2]CO[2]\\ \quad OH[6]\end{array}\right\}C_6H_3.$

Die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Aloë gebildete Chrysamminsäure[3]) ist nach Graebe und Liebermann[4]) ein Tetranitrodioxyanthrachinon: $C_{14}H_2O_2(OH)_2(NO_2)_4$. Wird dasselbe reducirt, so entsteht das Hydrochrysammid. Liebermann und Giesel[5]) haben nun nachgewiesen, dass das letztere ein Tetraamidodioxyanthrachinon: $C_{14}H_2O_2(OH)_2(NH_2)_4$, ist. Es gelang ihnen, daraus mit salpetriger Säure ein Dioxyanthrachinon zu gewinnen, welches sie als Chrysazin bezeichneten. Demnach ist die Chrysamminsäure: Tetranitrochrysazin und das Hydrochrysammid: Tetraamidochrysazin. Das Chrysazin entsteht ferner nach Liebermann[6]), wenn man das aus α-Anthracendisulfosäure gebildete α-Dioxyanthracen (Chrysazol): $C_{14}H_8(OH)_2$, in die bei 184° schmelzende Acetylverbindung verwandelt, letztere oxydirt und das so gewonnene Diacetylchrysazin (Schmelzp. 227 bis 232°) mit Kalilauge kocht. Liebermann und Dehnst[7]) erhielten es auch durch

[1]) Ber. (1878) **11**, 1176. — [2]) Ibid. (1878) **11**, 1616; (1879) **12**, 188, 1287. — [3]) Neues Handwörterbuch der Chemie **2**, 685. — [4]) Ann. (1870) Suppl. **7**, 309. — [5]) Ann. Ch. (1876) **183**, 184. — [6]) Ber. (1879) **12**, 186. — [7]) Ber. (1879) **12**, 1288.

Schmelzen der aus α-Anthracendisulfosäure durch Oxydation erzeugten χ-Anthrachinondisulfosäure mit Kali.

Das Chrysazin ist in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Aether ziemlich löslich und krystallisirt in gelben Blättchen oder Nadeln, welche bei 191 bis 192° schmelzen. In kalten kohlensauren Alkalien oder in Ammoniak ist es fast unlöslich, beim Erwärmen wird es gelöst. Von kaustischen Alkalien wird es auch in der Kälte leicht mit gelbrother Farbe aufgenommen. In diesen Lösungen werden durch Kalk- und Barytsalze, so wie durch Bleisalze rothe Niederschläge hervorgerufen. Gebeizte Zeuge färbt es nicht. Bei der Destillation mit Zinkstaub geht es in Anthracen über. Schmelzendes Kali verwandelt es in Oxychrysazin.

Chrysamminsäure: $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$,

entsteht beim Behandeln von Aloë oder Chrysazin mit Salpetersäure.

Darstellung. Nach Stenhouse und Müller[1]) erhitzt man 6 Thle. Salpetersäure vom specif. Gew. 1,36 in einer mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte fast bis zum Sieden und trägt nach und nach 2 Thle. Aloë in kleinen Stücken ein. Ist alles eingetragen, so erhitzt man zehn Stunden lang zum Kochen und zwar die letzte Zeit unter Abdestilliren der Salpetersäure, bis die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen ist. Den Rückstand versetzt man nochmals mit 3 Thln. frischer Salpetersäure, digerirt 6 bis 7 Stunden und destillirt schliesslich die Säure ab. Dann giebt man 4 Thle. Wasser zu, um die Oxalsäure zu lösen. Der Rückstand wird getrocknet und 6 bis 8 Stunden mit 1 Thl. Salpetersäure von 1,45 specif. Gew. digerirt. Das Reaktionsprodukt enthält Pikrinsäure, Aloëtinsäure und Chrysamminsäure. Es wird mit kochendem Wasser durch Dekantiren so lange ausgewaschen, bis dasselbe blassroth abläuft, wodurch die Pikrinsäure entfernt wird. Man kocht den Rückstand von Neuem mit 1 Thl. starker Salpetersäure, um die Aloëtinsäure zum Theil in Chrysamminsäure überzuführen. Hierauf wäscht man die Säuren mit Wasser aus und trennt die beiden Verbindungen mittelst der Kalksalze, indem man sie zuerst mit Kalk und Wasser kocht und dann die aus dem Filtrat sich abscheidenden Nadeln von chrysamminsaurem Kalk aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Der aloëtinsaure Kalk bleibt in den Mutterlaugen. Die Chrysamminsäure wird aus ihrem Kalksalz durch Salpetersäure abgeschieden. Die Aloë giebt 3 bis 4 Proc. chrysamminsauren Kalk.

Die Chrysamminsäure ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, besser in Alkohol, Aether und Salpetersäure löslich und bildet gelbe, klinorhombische Krystalle, die unter Zersetzung schmelzen. Reduktionsmittel führen sie in Tetraamidochrysazin (Hydrochrysammid) über. Die Säure und ihre Salze sind intensiv färbende Farbstoffe. Taucht man Seide oder Wolle in eine sehr schwache Auflösung von Chrysamminsäure in Wasser und erhitzt das Bad zum Sieden, so färbt sich die Seide rosenfarben bis korinthenfarben, Wolle mehr oder weniger dunkelkastanienbraun. Ungebeizte oder mit Eisen gebeizte Baumwolle bleibt ungefärbt. Mit Thonerde gebeizte Baumwolle färbt sich violett.

9. Ein Dioxyanthrachinon: $C_{14}H_8O_4$, wurde von J. Lifschütz[2]) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Reaktionsprodukt von koncentrirter Schwefelsäure auf Diorthonitroanthrachinon erhalten.

---

[1]) Ann. (1867) 142, 86. — [2]) Ber. (1884) 17, 897. —

Es krystallisirt aus Alkohol und Aether in tiefrothen Nadeln. In koncentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rothgelber Farbe. Schon bei niederer Temperatur sublimirt es in orangerothen Blättchen oder Nadeln, welche bei 175 bis 180° schmelzen. Die Acetylverbindung krystallisirt in graugelben Nadeln, welche bei 160 bis 165° schmelzen. Es färbt Beizen nicht an.

10. Hystazarin: $C_{14}H_8O_4 = C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} [1]CO[1] \\ [2]CO[2] \end{matrix} \right\} C_6H_2 \left\{ \begin{matrix} [3]OH \\ [4]OH \end{matrix} \right.$.

Das Hystazarin (von *ὕστερον* und Alizarin) entsteht nach C. Liebermann[1]) beim Erhitzen von Brenzkatechin mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure und wird von dem gleichzeitig in geringerer Menge gebildeten Alizarin[2]) durch Auskochen mit Benzol befreit. A. Schöller[3]) empfiehlt folgende Verhältnisse: 5 g Brenzkatechin, 6,8 g Phtalsäureanhydrid und 75 g koncentrirte Schwefelsäure werden 4½ bis 5 Stunden auf dem Sandbade auf 140 bis 150° erhitzt. Die Masse färbt sich erst rosen- dann dunkelroth und wird am Ende der Reaktion dunkelbraun. Das Reaktionsprodukt wird darauf noch warm in circa ¾ Liter Wasser eingegossen, das Ganze zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt. Nach dem Auskochen mit Wasser wird der Rückstand in verdünnter Kalilauge gelöst und die dunkelblaue Lösung warm mit Säure gefällt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, getrocknet und mit Alkohol extrahirt. Der alkoholische Auszug wird eingeengt, die sich ausscheidende orangegelbe Masse getrocknet und dieselbe nun mit siedendem Benzol extrahirt, in welchem sich nur das Alizarin löst. Der in Benzol unlösliche Theil wird mit Aceton extrahirt und aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt. Es entstehen unter den angegebenen Bedingungen etwa 1½ Proc. Alizarin und 12 Proc. Hystazarin von dem angewandten Brenzkatechin.

Das Hystazarin ist ein orangegelber Körper, welcher fast unlöslich in Benzol, sehr schwer löslich in Xylol, löslich in heissem Alkohol, Aether, Eisessig und Aceton ist. Aus Eisessig krystallisirt es in feinen Nadeln, welche bei 260° noch nicht schmelzen und bei höherer Temperatur sich stark dunkel färben, so dass sich ein Schmelzpunkt nicht beobachten lässt.

In Alkalien löst das Hystazarin sich mit kornblumenblauer, in Ammoniak mit violetter, in koncentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe. Mit Barytwasser bildet es ein fast unlösliches blaues Barytsalz, mit Kalkwasser ein unlösliches violettes Kalksalz.

Beizen färbt Hystazarin sehr schwach, fast nur roth, und mit anderer Farbe als Alizarin.

Die Diacetylverbindung krystallisirt aus Eisessig in schönen, gelben, bei 205 bis 207° schmelzenden Nädelchen.

Durch Zinkstaub wird es zu Anthracen reducirt.

Faust[4]) isolirte aus der Rinde von *Rhamnus frangula* ein Dioxyanthrachinon und bezeichnete dasselbe als Frangulinsäure. Liebermann und Waldstein[5]) erhielten aus dieser Rinde kein Dioxyanthrachinon, sondern Emodin (s. u.).

---

[1]) Ber. (1888) 21, 2501. — [2]) Ber. (1874) 7, 972. — [3]) Ber. (1888) 21, 2503. — [4]) Ann. (1873) 165, 231. — [5]) Ber. (1876) 9, 1775.

c) Trioxyanthrachinone.

1. **Purpurin:** $C_{14}H_8O_5 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO[1]\\ [2]CO[2]\end{matrix}\right\}C_6H\left\{\begin{matrix}[6]OH\\ [4]OH.\\ [3]OH\end{matrix}\right.$

Das Purpurin wurde von Robiquet und Colin[1]) im Jahre 1826 gleichzeitig mit dem Alizarin im Krapp entdeckt, jedoch nicht in reinem Zustande erhalten. Gaultier de Claubry und Persoz beschrieben es später als *matière colorante rose*, Runge als Krapppurpur, Debus als Oxyalizarinsäure. Der Körper wurde zu wiederholten Malen analysirt, seine richtige Zusammensetzung aber erst von Strecker und von Graebe und Liebermann festgestellt. Die Konstitution des Purpurins ergiebt sich aus seiner Bildungsweise aus Chinizarin und daraus, dass es bei der Oxydation in Phtalsäure übergeht.

Das Purpurin kommt neben Alizarin und anderen Substanzen im Krapp vor; es entsteht wahrscheinlich aus einem der Ruberythrinsäure analogen Glycosid, welches in der Krappwurzel gebildet wird. Bei der Darstellung des künstlichen Alizarins tritt es nicht auf, indem die α- und β-Anthrachinondisulfosäuren beim Schmelzen mit Aetznatron kein Purpurin, wohl aber zwei Isomere desselben liefern. Jedoch kann das Purpurin durch Oxydation des Alizarins[2]) mittelst Arsensäure oder Braunstein und Schwefelsäure erhalten werden. Es bildet sich auch durch Erhitzen von β-Nitroalizarin mit Schwefelsäure (Caro), durch Oxydation von Chinizarin[3]) oder Xanthopurpurin[4]) oder durch Erhitzen von Tribromanthrachinon[5]) mit Aetznatron und etwas Wasser auf 200°.

Darstellung. 1. Aus Alizarin. Nach de Lalande[6]) verfährt man in folgender Weise: 1 Thl. trocknes und gepulvertes Alizarin wird in 8 bis 10 Thln. koncentrirter Schwefelsäure von 66° gelöst und mit $^1/_2$ bis 1 Thl. Braunstein oder Arsensäure versetzt. Man erhitzt dieses Gemisch langsam auf 150 bis 160° und erhält dasselbe so lange bei dieser Temperatur, bis eine Probe beim Uebersättigen mit Aetzkali die rothe Farbe der alkalischen Purpurinlösung zeigt. Die ganze Masse wird darauf mit 20 bis 30 Vol. Wasser verdünnt, der abgeschiedene Farbstoff mit Wasser gut ausgewaschen, dann mit Alaunlösung gekocht und die dabei erhaltene Lösung des Purpurins

---

[1]) Ueber die Geschichte des Purpurins vergl. Alizarin. — [2]) De Lalande, Ber. (1874) 7, 1545. — [3]) Baeyer und Caro, Ber. (1875) 8, 152. — [4]) E. Noah, Ber. (1886) 19, 333. — [5]) Diehl, ibid. (1878) 11, 184. — [6]) Diehl, Ber. (1874) 7, 1545; Monit. scientif. 1874, 1149; Franz. Pat. Nr. 104 146; Zeitschr. chem. Grossg. 3, 662; Dingl. pol. J. (1878) 229, 462; vergl. de Lalande, Engl. Pat. 1874, Nr. 2841; Ber. (1876) 9, 644.

filtrirt. Man scheidet darauf das Purpurin aus dem Filtrat durch eine Säure ab und reinigt es durch wiederholtes Lösen in Alaunlösung und Abscheiden mit Säuren und schliesslich durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Die Ausbeute beträgt bei Versuchen im Kleinen 101 Proc., im Grossen 90 Proc. und darüber.

2. Aus Krapp. Ist der Krapp frisch, so kann man sich der bei Alizarin angegebenen Methode von Kopp bedienen, welche auf der verschiedenen Widerstandsfähigkeit der Glycoside der Krappwurzel gegen verdünnte Schwefelsäure beruht. Das dabei gebildete Purpurin ist jedoch nicht rein, sondern enthält noch beträchtliche Mengen von Pseudopurpurin (Purpurinkarbonsäure), welches jedoch durch Erhitzen mit Glycerin oder Salzsäure auf etwa 120° oder mehrstündiges Kochen mit Wasser [1]) in Purpurin übergeführt werden kann. Aelterer Krapp, Krappextrakte etc. werden zur Trennung von Alizarin und Purpurin mit Alaunlösung ausgekocht, wodurch das Purpurin ausgezogen wird. Es wird wie nach der Vorschrift 1 gereinigt.

Eigenschaften [2]). Das Purpurin ist in kochendem Wasser mit tiefgelber, ins Rothe spielender Farbe löslich; diese Lösung zeigt keine Absorptionsstreifen. Von Aether, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff wird es mit gelber Farbe aufgenommen; die Lösungen zeigen zwei Absorptionsbänder, von denen das eine mit *F* zusammenfällt, das andere dicht an *E*, mehr nach dem Roth zu, liegt. Von koncentrirter Schwefelsäure wird es mit rosenrother Farbe aufgenommen; die Lösung zeigt drei Absorptionsstreifen, von denen der eine im Gelb liegt, die anderen mit den obigen übereinstimmen. Von Alkohol wird es leicht mit gelber Farbe aufgenommen. Aus wasserhaltigem Alkohol krystallisirt es mit 1 Mol. Wasser in langen, glänzenden, orangerothen bis orangegelben Nadeln. Aus starkem Alkohol wird es in kleineren, wasserfreien, tiefroth gefärbten Nadeln erhalten. Es schmilzt bei 253°. Schon bei 150° beginnt es in federartigen oder nadelförmigen Krystallen zu sublimiren. Von Sodalösung, Ammoniak, Kali- oder Natronlauge wird es mit hochrother Farbe gelöst; die Lösung zeigt zwei Bänder im Grün. In alkoholischer Natronlauge ist es beinahe unlöslich. In kochendem Baryt- oder Kalkwasser ist es unlöslich und liefert einen purpurrothen Lack. Die alkoholische Lösung des Purpurins giebt mit alkoholischem Kupferacetat einen gelben, mit alkoholischem Bleiacetat einen rothvioletten Niederschlag; der letztere ist in einem grossen Ueberschuss des Fällungsmittels löslich. Die alkalische Lösung des Purpurins entfärbt sich beim Stehen am Licht, wobei das Purpurin zu Phtalsäure oxydirt wird [3]). Von kochendem Alaunwasser wird das Purpurin mit gelbrother, stark fluorescirender Farbe gelöst; beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich ein Niederschlag aus,

---

[1]) Compt. rend. (1874) 79, 681. — [2]) Schunck und Römer, Ber. (1877) 10, 551. — [3]) Dralle, Ber. (1884) 17, 376.

welcher theils aus freiem Purpurin, theils aus einer Purpurinthonerdeverbindung besteht. Versetzt man eine Lösung von Purpurin in Sodalösung mit Alaun, jedoch so, dass die Flüssigkeit noch alkalisch reagirt, so bildet sich der in Wasser und Soda ganz unlösliche, rosenrothe Lack des Purpurins; derselbe wird von Alaunlösung beim Kochen aufgenommen.

Das Purpurin ist nach Vogel[1]) und v. Lepel[2]) ein ausgezeichnetes Reagens auf kleine Mengen Thonerde und Magnesia, da die Lösungen der Purpurinverbindung dieser beiden Substanzen sehr charakteristische Absorptionsstreifen geben. Es ist vortheilhaft, eine Spur Kalksalz bei der Ausführung dieser Prüfung zuzusetzen, da das Spektrum des Purpurins in reiner kalkfreier, ammoniakalischer Lösung dem der Purpurinmagnesia sehr ähnlich ist, durch eine Spur Kalk jedoch gänzlich verändert wird.

Handelsprodukt. Der durch Oxydation von Alizarin dargestellte Farbstoff kommt als Purpurin [B] oder Alizarin Nr. 6 [M] in den Handel.

Purpurin färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge scharlachroth bis dunkelroth. Diese Farben werden durch Behandeln mit Seife lebhaft scharlachroth. Baumwolle, welche mit dem Türkischrothmordant versehen ist, färbt sich braunroth, nach dem Aviviren jedoch entsteht ein feuriges Türkischroth. Der Farbstoff wird wegen seines höheren Preises nur wenig begehrt. Er wurde früher zur Herstellung verschiedener Lackfarben benutzt, welche jetzt besser und billiger aus Alizarin, Isopurpurin und Flavopurpurin dargestellt werden.

Purpurin geht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in das bei 198 bis 200° schmelzende Triacetylpurpurin über. Wird Purpurin mehrere Stunden im geschlossenen Rohr auf 300° erhitzt, so entsteht Chinizarin, welches bei der Oxydation wieder in Purpurin übergeht. Aehnliche Beziehungen, als zwischen diesen beiden Substanzen, finden zwischen Purpurin und Purpuroxanthin statt. Das letztere geht bei der Oxydation in Purpurin über. Wird jedoch Purpurin mit Ammoniak im geschlossenen Rohre erhitzt, so wird Purpurinamid[3]) gebildet, aus welchem mit salpetriger Säure Purpuroxanthin erhalten werden kann.

Anthracenbraun [B], [M], [By]:

$$C_{14}H_8O_5 = C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} [1]CO[1] \\ [2]CO[2] \end{matrix} \right\} C_6H \left\{ \begin{matrix} [6]OH \\ [5]OH \\ [4]OH \end{matrix} \right. .$$

Dieses in der wissenschaftlichen Literatur als Anthragallol bekannte Trioxyanthrachinon entsteht nach Seuberlich[4]) durch Er-

[1]) Ber. (1877) 10, 157. — [2]) Ibid. (1876) 9, 1845. — [3]) Ann. (1876) 183, 212. — [4]) Ber. (1877) 10, 38; vergl. Ber. (1887) 20, 867, 870.

hitzen von Gallussäure mit Benzoësäure oder von Pyrogallussäure und Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure oder von Phtalsäureanhydrid und Gallussäure mit Chlorzink. Es ist in Wasser, Chloroform und Schwefelkohlenstoff nur wenig, besser in Alkohol, Aether und Eisessig mit braungelber Farbe löslich. Von koncentrirter Schwefelsäure wird es mit karamelartiger Farbe aufgenommen. Kali- oder Natronlauge, welche frei von Thonerde und Kalk sind, lösen es mit schön grüner Farbe, welche bei ungehindertem Luftzutritt bald in eine gelbbraune übergeht. Bei 290^0 sublimirt es, ohne zu schmelzen. Wird das Anthragallol mit Essigsäureanhydrid gekocht, so entsteht das bei 171 bis 175^0 schmelzende Triacetylanthragallol. Durch Oxydation geht es in Phtalsäure über. Natriumamalgam verwandelt es in Alizarin. Wird das Anthragallol mit Zinkstaub erhitzt, so entsteht nach Wolf[1]) Anthracen.

Da das Anthragallol die drei Hydroxylgruppen an einen Benzolkern gebunden enthält und verschieden von Purpurin ist, so muss es die oben angeführte Formel haben.

Anwendung. Die Badische Anilin- und Sodafabrik[2]) empfiehlt folgende Vorschriften.

A. Aufdruck auf Baumwolle.

Der Stoff wird geölt in einer Oellösung von:

50 g Türkischrothöl,
8 „ Krystallsoda,
1000 „ Wasser.

1. Chromfarbe. a) Verdickung.

150 g Weizenstärke,
1000 „ Wasser,
300 „ Traganthschleim (60 : 1000),
50 „ Olivenöl.

b) Druckfarbe.

150 g Anthracenbraun von 20 Proc.,
100 ccm essigsaures Chrom von 20^0 B.
50 „ Essigsäure von 7^0 B.,
700 g Verdickung.

---

1) Arch. des sciences phys. et nat. (1881) [3] 5, 478. — 2) Privatmittheilungen der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

2. Thonerdefarbe. a) Verdickung. Wie bei Chromfarbe.

b) Druckfarbe.

150 g Anthracenbraun von 20 Proc.,
150 ccm essigsaure Thonerde von 10^0 B.,
50 „ Essigsäure von 7^0 B.,
650 g Verdickung,

trocknen, dämpfen (wie Alizarinfarben), waschen und seifen.

B. Färben von Wolle.

Vor dem Färben wird die Wolle zuerst mit Chrombeize nach der für Alizarin auf Wolle gegebenen Vorschrift behandelt. Man färbt wie mit Alizarin. Mit dem Farbstoff allein lassen sich Töne vom hellsten Drap bis zum satten Tabakbraun hervorbringen. Mit allen übrigen Alizarinfarben lässt er sich zur Herstellung unzähliger Farbentöne vereinigen.

C. Aufdruck auf Wolle.

100 g Anthracenbraun,
70 „ essigsaures Chrom von 20^0 B.,
5 „ Oxalsäure, gelöst in
25 „ Wasser,
50 „ Glycerin,
750 „ Stärkeverdickung.
1000 g.

Flavopurpurin:

$$C_{14}H_8O_5 = OH[4]C_6H_3 \left\{\begin{matrix}[1]CO[1] \\ [2]CO[2]\end{matrix}\right\} C_6H_2 \left\{\begin{matrix}[6]OH \\ [5]OH\end{matrix}\right. .$$

Dieser unter den Handelsnamen Alizarin GI oder RG [B], Alizarin SDG [M], Alizarin X [By], Alizarin 5RD [Bi], Alizarin Nr. 10 (C. Neuhaus), Alizarin FA (C. Leverkus und Söhne) bekannte Farbstoff entsteht nach Schunck und Römer[1]) beim Schmelzen von α-Anthrachinondisulfosäure und der daraus gewonnenen Anthraflavinsäure mit Aetznatron. Da die einmal gebildete Anthraflavinsäure nur schwierig in Flavopurpurin übergeht, so ist es vortheilhafter, von der α-Anthrachinondisulfosäure auszugehen und letztere schnell bei möglichst hoher Temperatur zu verschmelzen.

Darstellung. Die Verschmelzung der anthrachinondisulfosauren Salze und demnach auch des α-anthrachinondisulfosauren Natrons (Flavosalzes) ge-

[1]) Ber. (1876) **9**, 679; (1877) **10**, 1821; Chemikerzeitung (1882) **6**, 710; Zeitschr. chem Grossg. **2**, 461.

schieht im Wesentlichen ebenso wie die des anthrachinonmonosulfosauren Natrons zu Alizarin. Man verschmilzt entweder das Gemisch der beiden durch Sulfuriren des Anthrachinons entstehenden Sulfosäuren (α- und β-) oder verarbeitet jede für sich. Die erhaltenen Purpurine werden je nach dem Bedürfniss der Komponenten unter sich oder mit Alizarin gemischt.

a) Alizarin für Gelbstich aus dem Gemisch der Anthrachinondisulfosäuren.

900 kg Natronsalz der Disulfosäuren (durch Neutralisiren mit Soda erhalten),
144 „ Kaliumchlorat,
2100 „ Aetznatron und
6500 Liter Wasser

werden innerhalb 24 Stunden auf 170° erhitzt und bei dieser Temperatur mit 4 bis 4,5 Atmosphären Druck innerhalb 42 bis 48 Stunden fertig geschmolzen. Die Schmelze wird auf 4° B. gestellt und, wie beim Alizarin angegeben ist, heiss mit Salzsäure, resp. Schwefelsäure gefällt und weiter verarbeitet.

b) Flavopurpurin.

200 kg α-anthrachinondisulfosaures Natron,
36 „ Kaliumchlorat,
440 „ Aetznatron und
890 Liter Wasser

werden bei 170 bis 180° und 5 bis 6 Atmosphären Druck innerhalb 25 bis 30 Stunden verschmolzen.

Das technische Flavopurpurin enthält nach G. Jellineck[1]) nur circa 70 Proc. reines Flavopurpurin; der Rest besteht zum grössten Theil aus Anthraflavinsäure. Zur Reindarstellung des Flavopurpurins schlägt er ein Verfahren vor, welches auf der Beobachtung beruht, dass aus der alkalisch-alkoholischen oder alkalisch-wässerigen Lösung des technischen Produktes durch Bleiacetat zuerst nur Flavopurpurin in Form eines rothbraunen Bleisalzes fällt. Durch Einleiten von Kohlensäure wird letzteres unter Verlust der Hälfte seines Bleigehaltes in ein etwas heller rothbraun gefärbtes Bleisalz verwandelt, während die übrigen in dem Handelsprodukt enthaltenen Oxyanthrachinone aus ihren Bleisalzen durch Kohlensäure in Form weisser oder ganz hellgelber Flocken ausgeschieden werden. Das ursprüngliche Bleisalz des Flavopurpurins ist nur in Kali und Natron, nicht in Ammoniak löslich; das durch Einleiten von Kohlensäure erzielte saure Salz löst sich auch in Ammoniak.

Das Flavopurpurin ist wenig in kochendem Wasser und in Aether, leicht in kaltem Alkohol und heissem Eisessig löslich und krystallisirt in gelben, über 330° schmelzenden Nadeln. Die Triacetylverbindung schmilzt bei 195 bis 196°. Von reiner, koncentrirter Schwefelsäure wird es mit rothvioletter Farbe aufgenommen. Diese Lösung wird durch Spuren von salpetriger Säure rothbraun. In Kalilauge ist es mit Purpurfarbe löslich; diese Lösung ist röther

[1]) Ber. (1888) 21, 2524.

als die mit Isopurpurin, nicht so roth als die mit Purpurin erhaltene. Von Ammoniak oder Soda wird es mit gelbrother Farbe aufgenommen. Die alkalische Lösung zeigt zwei Absorptionsstreifen im Roth, ähnlich wie Alizarin, aber etwas entfernter vom Roth und einen breiten Streifen im Blau. In heissem Barytwasser ist es nur wenig mit rothvioletter Farbe löslich. Das Flavopurpurin kommt gewöhnlich als Paste von 20 Proc. in den Handel. Es färbt gebeizte Zeuge und zwar mit Thonerde gebeizte bedeutend gelber als Isopurpurin; mit Eisenbeizen entsteht ein sehr rothes Violett. Flavopurpurin empfiehlt sich mehr zum Drucken, Isopurpurin zum Färben, weil das letztere die starke Avivage besser aushält, während das erstere sich beim Aufdruck leichter fixiren lässt, d. h. nur schwaches Dämpfen erfordert, um ein schönes Gelbroth zu liefern. Für Diejenigen, welche nur schwach aviviren, kann auch Flavopurpurin zum Färben dienen, ebenso Isopurpurin für solche zum Druck, welche mit gespanntem Dampfe lange dämpfen. Der Thonerdelack (roth) und der Eisenlack (violett) des Flavopurpurins sind auf der Faser gegen eine alkalische Lösung von Ferricyankalium beständig.

Auf Wolle wird das Flavopurpurin wie Alizarin (s. d.) angewendet. Das Natronsalz der Sulfosäure des Flavopurpurins kommt als Alizarin SSS in den Handel.

Isopurpurin: $C_{14}H_8O_5 = OH[5]C_6H_3 \left\{\begin{matrix}[1]CO[1] \\ [2]CO[2]\end{matrix}\right\} C_6H_2 \left\{\begin{matrix}[6]OH \\ [5]OH\end{matrix}\right.$.

Der Farbstoff ist in der wissenschaftlichen Literatur auch unter den Namen Anthrapurpurin und Oxyisoanthraflavinsäure bekannt. Im Handel führt er die Bezeichnungen: Alizarin GD [B], Alizarin RX[M], Alizarin SX extra [By], Alizarin 3RF [Bi], Alizarin SX (C. Neuhaus), Alizarin RF (C. Leverkus und Söhne).

Das Isopurpurin wurde fast gleichzeitig von Auerbach[1]) und Perkin[2]) in dem künstlichen Alizarin entdeckt und von letzterem Anthrapurpurin genannt. Es entsteht durch Schmelzen von β-Anthrachinondisulfosäure oder der daraus zuerst entstehenden Isoanthraflavinsäure[3]) mit Aetznatron unter Zusatz von chlorsaurem Kalium bei 180 bis 200°. Aus diesem Grunde bildet es mit Flavopurpurin den Hauptbestandtheil des Alizarins mit Gelbstich. Es wurde namentlich in England viel dargestellt und zwar von Perkin und Sohn aus Dichloranthracen. Die Badische Anilin- und Sodafabrik bringt die Isopurpurinpaste (20procentig) unter den Marken SX und GD

---

[1]) Monit. scientif. 1872, 368, 686; vergl. ibid. (1879) [3] 9, 872. — [2]) J. pr. Ch. (1873) N. F. 8, 241; Ber. (1873) 6, 149; (1876) 9, 281. — [3]) Schunck und Römer, ibid. (1876) 9, 678; (1877) 10, 1821; vergl. Zeitschr. chem. Grossg. 2, 461; 3, 662; Dingl. pol. J. (1878) 229, 462.

in den Handel. Die Marken RN, RA und RR (Skarlet) derselben Fabrik enthalten Gemenge von Flavopurpurin und Isopurpurin. Die gelbstichigen Marken GF, GF_x, GF_y und GG enthalten Mischungen von Flavopurpurin, Isopurpurin und etwas Alizarin.

Darstellung. Die Ueberführung der β-Anthrachinondisulfosäure in Isopurpurin geschieht in den deutschen Fabriken ganz in derselben Weise, wie die Darstellung des Alizarins aus Anthrachinonmonosulfosäure und des Flavopurpurins (s. o.) aus α-Anthrachinondisulfosäure. Man verschmilzt z. B. 200 kg des Natronsalzes der β-Disulfosäure mit 40 kg chlorsaurem Kali, 700 kg Aetznatron und 1260 Liter Wasser bei 170° und fünf Atmosphären Druck. Das anthrachinondisulfosaure Natron muss möglichst frei von Glaubersalz sein. Die Weiterverarbeitung geschieht wie die des Alizarins und Flavopurpurins.

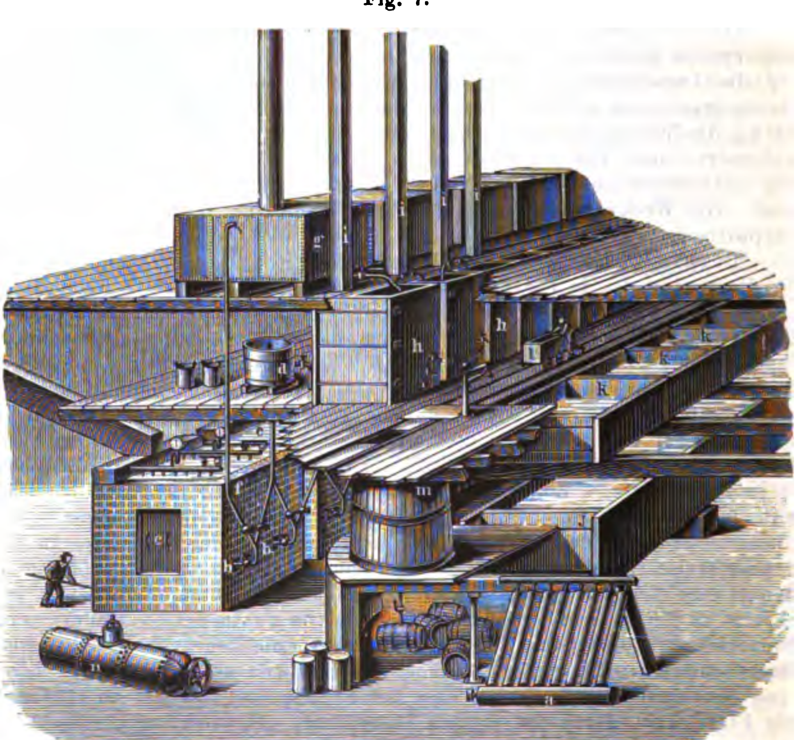
Perkin [1]) bediente sich zur Ueberführung der beiden Disulfosäuren in die Purpurine des in Fig. 7 abgebildeten Apparates. Letzterer besteht aus einem Howard'schen Sicherheitskessel, einem System von zehnzölligen, gezogenen eisernen Röhren, in welchen das Erhitzen des β-anthrachinondisulfosauren Natriums mit Aetznatron vorgenommen wird. Das untere horizontale Verbindungsrohr (*a* Fig. 7) des Röhrensystems enthält auf der einen Seite eine vier Zoll weite Oeffnung zum Reinigen des Apparates, welche durch Deckel und Schrauben verschliessbar ist. Auf der anderen Seite der horizontalen Röhre befindet sich eine kleinere Oeffnung zur Aufnahme der Röhren, welche zum Füllen und Entleeren des Apparates dienen. Oben enthält das Röhrensystem ein horizontales Verbindungsrohr mit Manometer und Sicherheitsventil. Man verfährt bei der Darstellung des Präparates in folgender Weise. In einem über dem Ofen stehenden eisernen Gefäss (*d* Fig. 7) bringt man 350 kg 70procentiges Aetznatron und die nöthige Menge Kaliumchlorat in 650 kg einer koncentrirten Lösung von β-anthrachinondisulfosaurem Natrium zur Lösung und lässt die letztere in die Druckröhren einfliessen. Das Gemisch wird darauf 24 Stunden im Luftbade auf 180° erhitzt. Zeigt eine herausgenommene Probe, dass der Process beendigt ist, so lässt man die Flüssigkeit, durch den eigenen Dampfdruck getrieben, in hochstehende eiserne Bassins (*g*) treten, aus welchen man sie in hölzerne, ausgebleite Kufen fliessen lässt, worin sie mit Schwefelsäure zusammengebracht wird. Die unter Aufschäumen frei werdende schweflige Säure entweicht durch Schornsteine. Man lässt den ausfallenden Niederschlag absitzen, entfernt die oben befindliche Flüssigkeit und filtrirt den Rückstand mit Hülfe der Luftpumpe durch Sandfilter, oder besser mit der Filterpresse. Das erhaltene Produkt wird ausgewaschen, bis es nicht mehr sauer reagirt und die anorganischen Salze möglichst entfernt sind, und in grosse Mischgefässe gebracht, wo es mit Wasser zu einer gleichmässigen Paste angerührt wird. Letztere wird in Holzfässer gefüllt und als Alizarin für Gelb oder Alizarin mit Gelbstich in den Handel gebracht.

Das Isopurpurin ist wenig in kochendem Wasser und in Aether löslich. In kochendem Alkohol ist es leicht löslich und krystallisirt daraus in orangefarbenen, wasserfreien Nadeln, welche erst über 300° schmelzen. Von reiner koncentrirter Schwefelsäure wird es mit

[1]) J. of the society of arts (1879) 27, 591; Monit. scientif. (1879) [3] 9, 997.

brauner, von salpetrige Säure enthaltender Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe aufgenommen. In Kalilauge ist es mit violetter Farbe löslich; der Ton ist aber röthlicher, als der einer Alizarin-

Fig. 7.



Apparat zur Darstellung von Isopurpurin.

a System von eisernen Druckröhren. — *b e* Rohr zum Füllen, *b f* Rohr zum Entleeren der Druckröhren. — *d* Eiserne mit Dampfmantel umgebene Kufe zum Mengen des Aetznatrons und der Lösung des β-anthrachinondisulfosauren Natriums. — *c* Thür zum Reguliren der Temperatur. — *g* Eiserne Bassins, aus denen die Farbstofflösung in die ausgebleiten, hölzernen Fällungsbottiche *h h* fliesst. — *i i* Schornsteine zum Entweichen der schwefligen Säure. — *J* Reservoire zum Aufbewahren von Laugen, aus denen sich nach und nach noch etwas Farbstoff absetzt. — *k k* Vorrichtungen zum Filtriren; heute durch Filterpressen ersetzt. — *l* Wagen zum Transportiren des Niederschlages nach dem Mischungsbottich *m*, aus dem die Füllung in Holzfässer geschieht.

lösung. Von Wasser wird es schwer mit violetter Farbe gelöst, die Lösung zeigt Absorptionsstreifen. Ammoniak oder kohlensaures Natrium löst es mit violetter Farbe. In Alaun ist es wenig löslich. Es färbt Beizen mit dem Alizarin ähnlichen Tönen an, doch ist das

mit Thonerde entstehende Roth etwas gelber und zeigt mehr Feuer. Das mit Eisenbeizen erhaltene Violett ist mehr grau, schieferfarben und hat wenig Werth. Auf der Faser widersteht der Thonerdelack des Isopurpurins der Einwirkung des alkalischen Ferricyankaliums, der Eisenlack wird zerstört. Die Unterschiede in dem Verhalten des Isopurpurins, Alizarins, Flavopurpurins und Purpurins sind oben angeführt.

Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert es Protokatechusäure. Das Triacetylisopurpurin schmilzt bei 220 bis 222°.

Zum Druck mit Isopurpurin (oder Flavopurpurin) empfiehlt G. Stein [1]) folgende Vorschrift:

Es werden kalt zusammengegeben:

6700 g	Stärketraganthverdickung,
1200 „	Alizarin von 20 Proc. gelbstichig,
400 „	essigsaurer Kalk von 15° B.,
800 „	Olivenöl,
900 „	Rhodanaluminium von 19° B.
10 000 g.	

Man verfährt beim Druck, wie bei Alizarinroth angegeben wurde.

Auf Wolle wird Isopurpurin wie Alizarin angewendet. Das Natronsalz der Sulfosäure kommt als Alizarin SS in den Handel.

5. Oxychrysazin (Oxyanthrarufin): $C_{14}H_8O_5$,

entsteht nach Liebermann und Giesel [2]) beim Schmelzen von Chrysazin, nach Schunck und Römer [3]) beim Schmelzen von Anthrarufin mit Aetzkali unter Aufnahme von Sauerstoff. Liebermann und Dehnst [4]) wiesen die Identität der aus Chrysazin und Anthrarufin erhaltenen Trioxyanthrachinone nach.

Es ist in Alkohol löslich und krystallisirt daraus in kleinen, röthlichen Nadeln. Bei der Sublimation wird es in rothen Nadeln erhalten. Von verdünnten, kaustischen Alkalien wird es mit blau- bis rothvioletter Farbe aufgenommen; setzt man dieser Lösung einige Tropfen starker Kalilauge hinzu, so wird die Farbe rein kornblumenblau. Es färbt gebeiztes Zeug in Tönen, welche zwischen denen des Alizarins und Purpurins liegen. Die Acetylverbindung schmilzt bei 192 bis 193°.

d) Tetraoxyanthrachinone.

1. Oxypurpurin: $C_{14}H_8O_6$,

entsteht nach Diehl [5]) durch Schmelzen von Tribromanthrachinon mit Aetzkali bei 240° und zwar durch Oxydation des ursprünglich gebildeten Purpu-

---

[1]) Dingl. pol. J. (1882) **244**, 311. — [2]) Ann. (1876) **183**, 191; Ber. (1875) **8**, 1648. — [3]) Ibid. (1878) **11**, 1179; vergl. Liebermann und Böck, ibid. (1878) **11**, 1617. — [4]) Ibid. (1879) **12**, 1287. — [5]) Ber. (1878) **11**, 185.

rins. Es löst sich in Natronlauge, Soda, Ammoniak oder Kalilauge mit braunrother Farbe. In Alkohol oder Wasser ist es kaum löslich; ziemlich leicht wird es von Eisessig aufgenommen und krystallisirt daraus in braunrothen Warzen, welche bei 290⁰ noch nicht schmelzen. Bei höherer Temperatur sublimirt es als brauner Anflug. Es färbt Beizen nur schwach an.

2. Anthrachryson: $C_{14}H_8O_6 = C_6H_2\left\{\begin{array}{l}[5]OH \\ [3]OH \\ [1]CO[1] \\ [2]CO[2] \\ \quad OH[4] \\ \quad OH[6]\end{array}\right\} C_6H_2,$

wird nach Barth und Senhofer[1]) beim Erhitzen von Dioxybenzoësäure: $C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]CO_2H \\ [3]OH \\ [5]OH\end{array}\right.$, für sich oder mit 4 Thln. Schwefelsäure auf 140⁰ gebildet. Es ist fast unlöslich in Wasser, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Aether, Benzol oder Toluol; besser wird es von Eisessig aufgenommen und bildet gelbe, bei 320⁰ schmelzende Krystalle. Von Kali- oder Natronlauge wird es mit rother Farbe gelöst. Durch Zinkstaub geht es beim Erhitzen in Anthracen über.

3. Rufiopin: $C_{14}H_8O_6$.

Dieser Körper wurde zuerst von Anderson[2]) durch Einwirkung von koncentrirter Schwefelsäure auf Opiansäure: $C_6H_2\left\{\begin{array}{l}(O.CH_3)_2 \\ COH \\ CO_2H\end{array}\right.$, erhalten und später von Liebermann und Chojnacki[3]) genauer untersucht.

Das Rufiopin ist wenig in Wasser, Benzol, Aether oder Chloroform, besser in Alkohol und Eisessig löslich und krystallisirt in gelben Nadeln. Bei der Destillation über Zinkstaub geht es in Anthracen über. Von Kalilauge wird es mit violettrother Farbe aufgenommen. Ammoniak löst es mit rothbrauner Farbe. In dieser Lösung entsteht mit Chlorbaryum ein violetter, mit Chlorcalcium ein röthlich violetter Lack. Gebeizte Zeuge werden in Farbentönen gefärbt, welche zwischen denen von Alizarin und von Rufigallussäure stehen.

4. Zwei andere Tetraoxyanthrachinone entstehen nach E. Noah[4]) durch Kondensation von m-Oxybenzoësäure und Gallussäure.

e) Hexaoxyanthrachinon.

Rufigallussäure: $C_{14}H_8O_8 = C_{14}H_2(OH)_6O_2$.

Diese Verbindung wurde zuerst von Robiquet[5]) durch Erhitzen von Gallussäure mit 4 Thln. koncentrirter Schwefelsäure auf 140⁰ erhalten:

$$2\,C_6H_2(OH)_3CO_2H = 2\,H_2O + C_{14}H_8O_8.$$

Robiquet gab ihr die Formel $C_7H_4O_4$. Jaffé[6]) lehrte, dass dieselbe zu verdoppeln sei, weil die Rufigallussäure bei der Destillation über Zinkstaub

---

[1]) Ann. (1871) **159**, 217; (1872) **164**, 109. — [2]) Ibid. (1856) **98**, 51. — [3]) Ann. (1872) **162**, 321. — [4]) Ber. (1886) **19**, 2337. — [5]) Ann. (1836) **19**, 204. — [6]) Ber. (1870) **3**, 695; vergl. Klobukowsky und Nölting, ibid. (1875) **8**, 931; Klobukowsky, ibid. (1876) **9**, 1256.

in Anthracen übergeht. Nach seinen Betrachtungen über die Bildung der Säure hielt er die letztere, indem er die damals angenommene Konstitutionsformel des Anthracens: $\begin{array}{l} C_6H_4.CH \\ | \quad\;\; \| \\ C_6H_4.CH \end{array}$, zu Grunde legte, entweder für ein Tetraoxyanthrachinon oder für ein Hexaoxyanthrachinon. Klobukowsky [1]) konnte eine Hexaacetyl- und eine Hexaäthylrufigallussäure erhalten und wies dadurch nach, dass die Rufigallussäure als ein Hexaoxyanthrachinon aufzufassen ist.

Darstellung [2]). 1 Thl. bei 100° getrocknete Gallussäure wird in einem mit Ventil verschlossenen Kolben mit 5 Thln. koncentrirter Schwefelsäure im Wasserbade erhitzt, bis keine Vermehrung des ausgeschiedenen rothbraunen krystallinischen Salzes von Rufigallussäure mehr eintritt. Hierauf lässt man erkalten und giesst in 10 Thle. kaltes Wasser. Man lässt absitzen und wäscht zuerst durch Dekantiren, dann auf dem Filter mit heissem Wasser, bis keine Schwefelsäure mehr nachweisbar ist. Dann wird mit Aether, ätherhaltigem Weingeist, dann in mässiger Wärme mit Alkohol von 90 Proc. ausgewaschen. Die Ausbeute beträgt 70 Proc.

Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, wenig löslich in kochendem Wasser, Alkohol und Aether, leicht löslich in Aceton mit brauner Farbe. Von Alkalien wird sie mit blauer Farbe gelöst. Sie färbt gebeizte Zeuge in unreinen Tönen an und zwar Thonerdebeizen roth, Eisenbeizen violett. Durch Natriumamalgam wird sie nach Widnmann [3]) zu Alizarin reducirt.

Oxymethylanthrachinone.

Methyl-m-oxyanthrachinon: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO[1] \\ [2]CO[2]\end{matrix}\right\}C_6H_2\left\{\begin{matrix}[5]OH \\ [4]CH_3\end{matrix}\right.$.

Dieser Körper wurde von G. Fraude [4]) durch längeres Erhitzen von 2 Thln. o-Kresol mit 3 Thln. Phtalsäureanhydrid und 100 Thln. koncentrirter Schwefelsäure auf 160° erhalten. Er sublimirt in goldgelben, glänzenden Blättchen. In Barytwasser oder Kalkwasser ist er mit rothbrauner Farbe, ohne Lacke zu bilden, löslich. Durch Erhitzen mit Kali auf 200° geht er in Methylalizarin (s. u.) über.

Methylerythrooxyanthrachinon: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO[1] \\ [2]CO[1]\end{matrix}\right\}C_6H_2\left\{\begin{matrix}[6]OH \\ [3]CH_3\end{matrix}\right.$,

entsteht nach A. Baeyer und V. Drewsen [5]) durch längeres Erhitzen von 1 Thl. p-Kresol, 1 Thl. Phtalsäureanhydrid und 20 Thln. koncentrirter Schwefelsäure auf 160 bis 200° und sublimirt in röthlichgelben Nadeln.

Dioxymethylanthrachinone.

1. Methylalizarin [6]): $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO[1] \\ [2]CO[2]\end{matrix}\right\}C_6H\left\{\begin{matrix}[6]OH \\ [5]OH \\ [4]CH_3\end{matrix}\right.$,

lässt sich aus Methylanthracen darstellen und bildet sich auch durch Schmelzen von Methyl-m-oxyanthrachinon (s. o.) oder Brommethyl-m-oxyanthrachinon aus o-Kresol mit Aetzkali. Es schmilzt bei 250 bis 252°.

---

[1]) Ber. (1877) 10, 880. — [2]) J. Löwe, J pr. Ch. (1869) 107, 298, 345. — [3]) Ber. (1876) 9, 856. — [4]) Ibid. (1879) 12, 241; Ann. (1880) 202, 153. — [5]) Ber. (1882) 212, 346; vergl. H. Römer und W. Link, Ber. (1883) 16, 695. — [6]) O. Fischer, Jahresb. f. Ch. 1875, 501; Fraude, Ber. (1879) 12, 241.

2. Chrysophansäure[1]: $C_{15}H_{10}O_4 = C_{14}H_5O_2(OH)_2CH_3$.

Die Chrysophansäure ist in mehreren Pflanzen enthalten, z. B. in verschiedenen Rheum- und Rumexarten, in einigen Flechten (Parmelia) u. a. Sie wird am besten aus Rhabarberwurzeln mit Benzol ausgezogen. Der nach dem Abdestilliren des Benzols bleibende Rückstand liefert unreine Chrysophansäure, woraus durch Umkrystallisiren und Behandeln der Krystalle mit Sodalösung der Körper in reinem Zustande erhalten wird. Durch die Sodalösung wird hierbei das neben Chrysophansäure vorkommende Emodin ausgezogen, während die Säure zurückbleibt. Bequemer wird sie aus dem im Arraroba- oder Goapulver vorkommenden Chrysarobin: $C_{30}H_{26}O_7$, dargestellt, indem man dasselbe in alkalischer Lösung durch Einleiten von Luft oxydirt.

Die Chrysophansäure löst sich in 224 Thln. siedendem Weingeist und 1125 Thln. Weingeist (von 86 Proc.) bei 30°; sie wird ziemlich leicht von kochendem Eisessig, Benzol und Amylalkohol aufgenommen. Aus Alkohol krystallisirt sie in goldgelben, bei 162° schmelzenden Nadeln. Durch Erhitzen mit Zinkstaub geht sie in Methylanthracen über. Essigsäureanhydrid führt sie in die bei 202 bis 204° schmelzende Diacetylchrysophansäure: $C_{15}H_8(C_2H_3O)_2O_4$, über. Durch rauchende Salpetersäure wird sie in Tetranitrochrysophansäure verwandelt.

3. Methylchinizarin: $C_{15}H_{10}O_4 = C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} [1]CO[1] \\ [2]CO[2] \end{matrix} \right\} C_6H \left\{ \begin{matrix} [6]OH \\ [5]CH_3 \\ [3]OH \end{matrix} \right.$,

entsteht nach Nietzki[2] durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid, Hydrotoluchinon und koncentrirter Schwefelsäure und bildet lange, haarförmig gekrümmte und vielfach verzweigte, rothe Nadeln, welche bei 160° schmelzen.

Trioxymethylanthrachinon, Emodin[3]: $C_{15}H_{10}O_5$.

Dieser Körper findet sich neben Chrysophansäure in der Rhabarberwurzel, jedoch in so geringer Menge, dass er nach Trommsdorff nur etwa 2 Proc. der Chrysophansäure ausmacht. Von letzterer wird er, wie oben erwähnt, durch Behandeln der rohen Säure mit Sodalösung getrennt. Dabei wird das Emodin mit blutrother Farbe aufgenommen, während die Chrysophansäure zurückbleibt. Zur Reinigung wird das Emodin mehrmals in verdünntem Ammoniak gelöst, filtrirt, mit Salzsäure ausgefällt und schliesslich aus Eisessig umkrystallisirt. Es bildet so seideartige, orangegelbe Nadeln, welche zwischen 245 und 250° schmelzen und in verdünntem Ammoniak mit kirschrother Farbe löslich sind. Bei mehrstündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 175° geht es in das bei 190° schmelzende Triacetylemodin: $C_{15}H_7(C_2H_3O)_3O_5$, über. Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird es in Methylanthracen verwandelt.

Dioxydimethylanthrachinone[4]

entstehen aus den Oxytolylsäuren mit koncentrirter Schwefelsäure.

---

[1] Neues Handwörterbuch 2, 697; Liebermann und Fischer, Ann. (1876) 183, 158; Liebermann und Seidler, ibid. (1882) 212, 36; Ber. (1878) 11, 1603; Liebermann, Ber. (1888) 21, 435, 447. — [2] Ber. (1877) 10, 2012. — [3] Ann. (1876) 183, 159. — [4] Ber. (1885) 18, 2138.

Purpuroxanthinkarbonsäure: $C_{14}H_5(OH)_2O_2.CO_2H$.

Diese Verbindung wurde zuerst von Stenhouse[1]) im Munjeet entdeckt und Munjistin genannt. Schunck und Römer[2]) fanden sie in dem natürlichen Purpurin. Daraus war sie auch von Rosenstiehl[3]) isolirt und als ε-Purpurin beschrieben worden. Nach Rosenstiehl ist sie auch mit dem von Runge erhaltenen Krapporange identisch.

Sie ist in Wasser etwas löslicher als Purpurin. Kalter Eisessig löst sie schwer, von kochendem Eisessig oder kochendem Alkohol wird sie leicht aufgelöst und krystallisirt daraus in gelben, goldglänzenden Nadeln oder Blättchen, welche bei 231° schmelzen. Sie ist auch in Benzol, Chloroform und Aether löslich. Von koncentrirter Schwefelsäure wird sie mit gelber Farbe aufgenommen. Bei 232 bis 233° zerfällt sie in Kohlensäure und Purpuroxanthin. Durch Erhitzen mit starker Kalilauge geht sie in Purpurin über.

Purpurinkarbonsäure, Pseudopurpurin: $C_{14}H_4(OH)_3O_2.CO_2H$.

Die Purpurinkarbonsäure wurde von Schützenberger und Schiffert zuerst aus dem Purpurin des Handels, dessen Hauptbestandtheil sie ausmacht, isolirt. Graebe und Liebermann[4]) betrachteten sie als ein Tetraoxyanthrachinon. Nach den Untersuchungen von Rosenstiehl[5]), Liebermann und Plath[6]) ist sie jedoch als eine Karbonsäure des Purpurins aufzufassen.

Um das Pseudopurpurin aus dem rohen natürlichen Purpurin darzustellen, welches nach der Methode von Kopp erhalten wird, zieht man das Rohprodukt zunächst mit lauwarmem Alkohol aus und löst darauf den Rückstand in kalter Sodalösung. Aus letzterer fällt auf Zusatz von Schwefelsäure Purpurinhydrat und Pseudopurpurin in fein vertheiltem Zustande nieder. Man filtrirt ab und behandelt den Rückstand mit kaltem Alkohol, wodurch das Purpurinhydrat gelöst wird und das Pseudopurpurin zurückbleibt. Letzteres wird nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisirt. Das Pseudopurpurin kann auch aus dem Krapplack des Handels, welcher zum grössten Theil aus dem Thonerdelack des Pseudopurpurins besteht, bereitet werden.

Das Pseudopurpurin krystallisirt aus Chloroform in kleinen, rothen, bei 218 bis 220° schmelzenden Blättchen. Beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Alkohol, Wasser, Salzsäure etc. wird es in Kohlensäure und Purpurin gespalten. Es färbt gebeiztes Zeug nur in destillirtem Wasser mit Tönen, welche den mit Alizarin erhaltenen gleichen, jedoch der Seife nicht widerstehen. Aus den hier angegebenen Eigenschaften ergiebt sich, in welchen Krapppräparaten das Purpurin vorhanden sein kann. Es findet sich im Krapp, *fleur de garance*, Krapplack und dem nach Kopp bereiteten Purpurin. Jedoch kann es im Garanceux, Garancine und dem echten Purpurin nicht vorkommen.

Andere Anthracenfarbstoffe.

Wie bereits oben erwähnt wurde, ist in einigen Patenten die Herstellung von nicht zu den Oxyanthrachinonen gehörenden Anthracenfarbstoffen beschrieben, welche keinen technischen Werth besitzen.

---

1) Ann. (1864) **130**, 331. — 2) Ber. (1877) **10**, 172, 790; vergl. H. Plath, ibid. (1877) **10**, 616. — 3) Ibid. (1876) **9**, 1808; (1877) **10**, 734, 2166. — 4) Ann. (1870) **7**, 304. — 5) Ber. (1874) **7**, 1546; (1877) **10**, 734. — 6) Ibid. (1877) **10**, 1618; vergl. ibid. (1877) **10**, 616.

Nach dem jetzt erloschenen Patent Nr. 6526 vom 16. Juli 1878 der Firma Przibram und Co. erhält man, wie bereits Bd. I, S. 705 angegeben wurde, durch Reduktion von Mono- oder Dinitroanthrachinon auf die gewöhnliche Weise oder durch Erhitzen mit Ammoniak und Zinkstaub oder durch Erhitzen mit 3 Thln. starkem Ammoniak bei drei bis vier Atmosphären Mono- und Diamidoanthrachinon. Durch Erhitzen dieser Substanzen mit 5 Thln. Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt auf 100°, Eingiessen des Reaktionsproduktes in Wasser und Zusatz von Kochsalz entstehen Farbstoffe, welche gebeizte Stoffe roth, blau oder violett färben [1]).

Ueber das ebenfalls werthlose, erloschene Patent Nr. 26432 von H. Engelsing ist bereits in Bd. I, S. 674 berichtet worden.

Hans Jacob Walder hat sich im Patent Nr. 40388 vom 5. Januar 1887 ein Verfahren zur Darstellung eines Farbstoffs [2]) aus Anthrachinondisulfosäure schützen lassen.

Das Patent lautet:

Man erhitzt 1 Gewichtstheil Anthrachinon mit 4 bis 5 Gewichtstheilen englischer Schwefelsäure von 66° B. so lange auf 260° C., bis die Masse mit brauner Farbe in Wasser sich klar löst. Ist dies der Fall, so lässt man erkalten, verdünnt mit Wasser auf das vier- bis fünffache Volumen und filtrirt vom nicht angegriffenen Anthrachinon ab. Zu dem Filtrat setzt man unter Umrühren nach und nach festes Kalium- oder Natriumnitrit hinzu, und zwar auf 1 Mol. Anthrachinon 2 Mol. Nitrit, wobei man darauf achtet, dass die Temperatur der Flüssigkeit 25° C. nicht übersteigt. Wenn alles Nitrit zugesetzt ist und die Entwickelung der rothen Dämpfe aufgehört hat, so setzt man Kochsalz im kleinen Ueberschuss hinzu, rührt gut um und lässt stehen; dabei scheidet sich ein dunkelbrauner Niederschlag aus. Ist genügend Kochsalz zugesetzt, so giebt die Flüssigkeit beim Filtriren ein weingelbes Filtrat. Ist dies der Fall, so wird der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat anfängt dunkler zu werden, dann lässt man gut absaugen, presst ab und trocknet den Niederschlag bei 100° C. so lange, bis die Masse sich leicht zerreiben lässt.

Man trägt nun 1 Gewichtstheil der pulverisirten Masse nach und nach in 2 Gewichtstheile dünnflüssig geschmolzenes Kalium- oder Natriumhydrat unter stetem Umrühren ein und erhitzt, bis das Aufschäumen aufgehört hat und die Masse anfängt, breiig zu werden. Eine Probe der Schmelze soll, in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert, beim Filtriren ein schwach gelb gefärbtes klares Filtrat geben; ist dasselbe braun gefärbt, so muss, wenn wirklich genügend Alkalihydrat angewendet wurde, noch weiter erhitzt werden.

---

[1]) Ueber Amidoanthrachinone und die Einwirkung von Schwefelsäure auf Nitro- und Amidoanthrachinone vergl. R. Böttger und Th. Petersen, Ann. (1871) **160**, 145; **166**, 177; J. pr. Ch. (1871) N. F. **4**, 324; H. v. Perger, J. pr. Ch. (1878) N. F. **18**, 116; H. Römer, Ber. (1882) **15**, 1786; (1883) **16**, 363, 1631; C. Liebermann und A. Hagen, Ber. (1882) **15**, 1801; C. Liebermann, Ber. (1883) **16**, 54; A. Claus, Ber. (1882) **15**, 1514; A. Claus und H. Engelsing, Ber. (1883) **16**, 902; J. Lifschütz, Ber. (1884) **17**, 891, 899. — [2]) Vergl. Chemikerzeitung (1887) 1198, 1530.

Die fertige Schmelze lässt man erkalten und löst sie hernach in Wasser. Die braune Lösung wird filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt. Der ausgeschiedene Farbstoff wird auf ein Filter gesammelt, mit Wasser gut ausgewaschen und mit verdünnter Sodalösung aufgenommen (1 bis 2 Thle. Krystallsoda in 100 Thln. Wasser), die Lösung wird filtrirt und mit Salzsäure ausgefällt. Den Niederschlag filtrirt man wieder ab und wäscht ihn gut aus. Das gereinigte Produkt wird in nassem Zustande, als Teig, aufbewahrt.

Der Farbstoff löst sich in Alkalien mit dunkelbrauner Farbe und färbt mit Alaun gebeizte Baumwolle rothbraun.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Farbstoff aus Anthrachinondisulfosäure, darin bestehend, dass man Anthrachinon mit englischer Schwefelsäure auf 260° C. erhitzt und nach dem Erkalten mit Wasser auf das vier- bis fünffache Volumen verdünnt, dem hieraus gewonnenen Filtrat bei einer Temperatur von nicht über 25° C. festes Kalium- oder Natriumnitrit zusetzt, dann dasselbe mit Kochsalz behandelt, das aus dem Niederschlag bei 100° C. erhaltene Produkt mit dünnflüssig geschmolzenem Kalium- oder Natriumhydrat erhitzt, die breiige Schmelze in Wasser löst und durch Zusatz von Salzsäure den Farbstoff ausscheidet, welcher darauf ausgewaschen, mit verdünnter Sodalösung aufgenommen, filtrirt und mit Salzsäure ausgefällt wird.

Anhang zu den Anthracenfarbstoffen.

Ihrem Verhalten gegen gebeizte Stoffe nach reihen sich an die Anthracenfarbstoffe zwei in den Handel kommende Farbstoffe an, welche ihrer Konstitution nach nicht dazu gehören, nämlich das Alizarinschwarz S und das Galloflavin. Das erstere hat, trotz seines Namens, mit dem Alizarin nichts zu thun, insofern es nämlich kein Anthracenderivat ist, sondern aus der Natriumdisulfitverbindung des Dioxynaphtochinons besteht. Die Konstitution des Galloflavins ist unbekannt. Seine Beschreibung an dieser Stelle ist dadurch gerechtfertigt, dass es in der Färberei und Druckerei in ganz derselben Weise wie das Alizarin Verwendung findet.

Alizarinschwarz S [B]: $C_{10}H_7SO_7Na = C_{10}H_4\left\{\begin{array}{l}(OH)_2\\ O\\ |\\ O\end{array}\right. + NaHSO_3.$

Das Ausgangsmaterial für diesen Farbstoff, das Dioxynaphtochinon oder Naphtazarin wurde bereits im Jahre 1861 von Z. Roussin dargestellt (vergl. Bd. I, S. 730). 1886 entdeckte R. Bohn, dass die Natriumdisulfitverbindung dieses Körpers mit Chrombeizen eine echte schwarze Farbe liefert. Das Verfahren zur Darstellung des Farbstoffs wurde der Badischen Anilin- und Sodafabrik patentirt.

Dieses Patent lautet folgendermaassen:

D. R.-P. Nr. 41518 vom 3. April 1887. — Verfahren zur Herstellung einer wasserlöslichen Verbindung von Naphtazarin und Sulfiten und zur Erzeugung schwarzer bis grauer Töne mittelst derselben oder des Naphtazarins.

Das bereits seit 1861 bekannte Naphtazarin hat bisher keinen Eingang in die Färberei und Druckerei gefunden. Die in früheren Versuchen damit erzielten Färbungen können in gleicher Nüance und Echtheit mittelst der Farbhölzer hervorgebracht werden. Mit letzteren aber vermag das Naphtazarin wegen seiner schwierigen und unergiebigen Darstellungsweise nicht in Concurrenz zu treten.

Unsere Erfindung besteht nun darin, dass wir das Naphtazarin durch Ermittelung geeigneter Färb- und Druckmethoden, sowie durch Ueberführung in eine vortheilhafte Anwendungsform praktisch verwerthbar gemacht haben. Es lassen sich jetzt mit voller Ausnutzung seines Färbevermögens eigenartige Resultate erzielen, durch welche es in die Reihe der werthvolleren Farbstoffe eintritt.

Ersetzt man nämlich die bei allen früheren Färbeversuchen mit Naphtazarin ausschliesslich angewendeten Thonerde-, Eisen-, Zinn- u. s. w. Mordants durch die zu gleichem Zwecke unversucht oder unbeachtet gebliebenen Chrombeizen, so kann man auf der Faser Farblacke fixiren, die sich vom tiefsten Schwarz bis zum zartesten Grau abstufen und dabei im Gegensatz zu den bereits bekannten Naphtazarinlacken einen sehr hohen Grad von Echtheit und Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung von Luft, Licht, Säuren und Alkalien besitzen.

Behandelt man ferner, wie im Nachstehenden weiter ausgeführt wird, das Naphtazarin mit neutralen oder sauren schwefligsauren Salzen, so wird dieser in Wasser unlösliche Farbstoff in eine wasserlösliche Form übergeführt, in welcher man ihn, zugleich mit den erforderlichen Beizen, in Berührung mit der zu bedruckenden oder zu färbenden Textilfaser bringen und daselbst mit voller Ausnutzung seines Färbevermögens fixiren kann.

Wir beschreiben zunächst die Ueberführung des Naphtazarins in die erwähnte wasserlösliche Anwendungsform.

Naphtazarin, in möglichst fein vertheiltem Zustande und zweckmässig in der Form eines Teiges von 10 Proc. Trockengehalt wird mit dem Zwei- bis Dreifachen seines Gewichts einer 30 bis 40° B. starken Lösung von Natriumbisulfit sorgfältig gemischt und dann einige Tage bei 50 bis 70° C. sich selbst überlassen. Während dessen tritt der Farbstoff allmählich in Lösung, und filtrirt man dann, so bleibt im Rückstande das etwa noch unangegriffene Naphtazarin, welches in einer späteren gleichen Operation verwendet werden kann. Im Filtrat befindet sich nun der Farbstoff in Form einer neuen wasserlöslichen Verbindung und kann in dieser Form und unter Berücksichtigung seiner nachstehend angegebenen Eigenschaften direkt von dem Drucker und Färber verwendet werden.

Ein im Wesentlichen gleiches Resultat erhält man auch, wenn man statt des im Vorstehenden erwähnten Natriumbisulfits die Bisulfite von Kali oder Ammoniak oder entsprechende Mengen der neutralen Sulfite anwendet.

Auch die Lösungen, welche man durch Behandlung der Oxyde bezw. Hydrate, Carbonate oder Acetate von Calcium, Baryum, Strontium, Magne-

sium, Zink, Mangan, Chrom und Eisen mit wässeriger, schwefliger Säure erhält, bewirken in ähnlicher Weise die Löslichmachung des Naphtazarins. Bei ihrer Anwendung zum Färben und Drucken in Verbindung mit Chrommordants werden aber nicht so günstige Resultate erhalten, wie mit den vorgenannten Alkalisulfiten.

Will man die lösliche Verbindung des Naphtazarins in fester Form erhalten und weiter verwenden, so kann man ihre Lösung zur Trockne verdampfen oder am zweckmässigsten mit Kochsalz aussalzen.

Die für die Anwendung dieser löslichen Naphtazarinverbindung in Betracht kommenden Eigenschaften sind die folgenden:

Sie ist ebenso beständig gegen Säuren wie unbeständig gegen ätzende und kohlensaure Alkalien. Ihre braun gefärbte und stark blaugrün fluorescirende Lösung kann mit starker Salzsäure oder mässig verdünnter Schwefelsäure versetzt und selbst bis zum Kochen erhitzt werden, ohne dass Naphtazarin sich abscheidet. Wird die Lösung dagegen mit Natriumcarbonat versetzt, so färbt sie sich beim Erhitzen unter Luftzutritt zuerst grün und schliesslich intensiv blau. Beim Ansäuern dieser blauen Lösung scheidet sich dann das regenerirte Naphtazarin aus. Bei Anwendung von kaustischen Alkalien tritt der geschilderte Vorgang bereits in der Kälte äusserst rasch ein.

In einer Lösung dieser Naphtazarinverbindung bewirken saure metallische Mordants keine Abscheidung der entsprechenden Farblacke des ursprünglichen Farbstoffes in der Kälte; eine solche Abscheidung tritt aber ein, wenn man thierische oder Pflanzenfasern mit einer derartig gemischten Lösung imprägnirt und dämpft.

Die Chrombeizen, durch deren Anwendung wir die oben erwähnten eigenartigen und werthvollen Farblacke des Naphtazarins auf der Faser erzeugen, sind die in der Färberei und Druckerei üblichen Chrommordants und Chromsude, insbesondere für Baumwolldruck: das Chromacetat, und zur Färberei von Wolle: Chromalaun oder chromsaures Kali in Verbindung mit Weinstein, Oxalsäure, Schwefelsäure u. s. w.

Um der Bildung von Naphtazarinkalklacken im Färbebade vorzubeugen, setzt man denselben pro Kubikmeter 1 Liter Essigsäure von 7° B., und bei hartem Wasser entsprechend mehr zu.

Beim Färben von thierischer Faser kann man dieselbe zuerst mit einem Chromsud behandeln und dann in Naphtazarin kochend ausfärben, oder man vereinigt Beizen und Färben zu einer Operation.

Baumwolle muss vorher mit einem Chrommordant präparirt sein, ehe man sie mit Naphtazarin ausfärbt.

Den Baumwolldruck erläutern wir durch nachstehendes Beispiel:

1. Für Schwarz bereitet man folgende Druckfarbe: 4 kg Naphtazarinteig von 10 Proc. Trockengehalt werden mit 0,6 Liter Natriumbisulfitlösung von 38 bis 40° B. gut gemischt und dann 24 Stunden stehen gelassen. Hierauf werden zugesetzt:

0,5 Liter essigsaures Chrom von 20° B.,
0,5 „ Essigsäure von 6° B.,
$4\frac{1}{2}$ „ Stärkeverdickung.

2. Für Grau mischt man:

1 kg obiger Druckfarbe mit
4 „ Stärkeverdickung.

Wendet man die wasserlösliche Naphtazarinverbindung in trockenem Zustande an, wie man sie nach der im Vorstehenden befindlichen Angabe

durch Eindampfen oder Aussalzen ihrer Lösung erhält, so nimmt man an Stelle des Naphtazarinteiges und der Natriumbisulfitlösung das doppelte Gewicht dieser Verbindung (0,8 kg) von dem darin enthaltenen trockenen Naphtazarin (0,4 kg) und ergänzt das fehlende Gewicht der Druckfarbe durch entsprechenden Zusatz von Stärkeverdickung. Das weitere Druckverfahren ist bezüglich des Aufdruckes und Dämpfens, Waschens und Seifens dem der Alizarinfarbstoffe durchaus ähnlich.

Nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren lässt sich das Naphtazarin auch in Mischung mit anderen Lack bildenden Farbstoffen, insbesondere mit den Farbstoffen der Alizaringruppe und dem ein ähnliches Verhalten gegen Chrombeizen und Sulfite zeigenden Coeruleïn, Alizarinblau u. s. w. zur Erzeugung echter Mischfarben auf der Faser anwenden.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Ueberführung des Naphtazarins in eine wasserlösliche Verbindung durch Behandlung desselben mit den neutralen oder sauren Sulfiten von Kali, Natron oder Ammoniak.

2. Verfahren zur Erzeugung von Chromlacken des Naphtazarins auf der Textilfaser durch Anwendung von Chrombeizen beim Färben und Drucken des Naphtazarins oder seiner im Patentanspruch 1. genannten wasserlöslichen Verbindung.

Der Farbstoff bildet eine schwarze in kaltem Wasser unlösliche, in kochendem Wasser mit rothbrauner Farbe lösliche Paste. In Alkohol löst er sich mit gelbbrauner Farbe und grüner Fluorescenz. Auf Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung tritt braunrothe Färbung ein. Natronlauge färbt die wässerige Lösung schön blau. In koncentrirter Schwefelsäure löst der Farbstoff sich mit schmutzig gelbgrüner Farbe, welche beim Erhitzen unter Entwickelung von schwefliger Säure roth wird. Setzt man Wasser zu der Lösung in koncentrirter Schwefelsäure, so scheidet sich ein schwarzer Niederschlag ab.

Anwendung. Der Farbstoff färbt mit Chromoxyd gebeizte Wolle schwarz und giebt mit Chrom auf Baumwolle gedruckt einen schwarzen Lack.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik giebt folgende Vorschriften [1]) zur Anwendung von Alizarinschwarz.

A. Aufdruck von Alizarinschwarz auf Baumwolle.

Alizarinschwarz S i. Teig kann sowohl auf ungeölten wie auch auf geölten Stoff gedruckt werden.

Druckfarbe.

250 g Alizarinschwarz S i. Teig,
50 ccm Essigsäure 6° B. (30 Proc.),
50 „ essigsaures Chrom von 20° B.,
650 g Stärkeverdickung

1000.

[1]) Privatmittheilung.

Gut trocknen, eine Stunde bei $^1/_2$ Atmosphäre dämpfen, waschen und $^1/_4$ Stunde bei 50° C. mit 3 g Marseiller Seife per Liter Wasser seifen.

Für helle Töne muss Gummiverdickung genommen werden.

B. Aufdruck auf Wolle.

Die Wolle wird zunächst wie für den Aufdruck mit Alizarin behandelt.

250 g	Alizarinschwarz S i. Teig,
50 „	Essigsäure von 6° B. (30 Proc.),
100 „	essigsaures Chrom von 20° B.,
30 „	Oxalsäure, gelöst in
50 „	Wasser,
520 „	Stärkeverdickung
1000 g.	

Die Waare wird, ohne zu trocknen, eine Stunde bei $^1/_4$ Atmosphäre gedämpft, gut ausgewaschen und leicht geseift.

C. Das Färben der Wolle mit Alizarinschwarz geschieht auf mit Chrom gebeizter Waare wie mit Alizarin.

Galloflavin [B]: $C_{13}H_6O_9$ (?).

Dieser 1886 von R. Bohn entdeckte Farbstoff wird nach dem deutschen Patent Nr. 37 934 der Badischen Anilin- und Sodafabrik durch gemässigte Oxydation einer alkalischen Lösung von Gallussäure hergestellt.

Das Patent Nr. 37 934 vom 20. April 1886 lautet:

Verfahren zur Darstellung eines neuen gelben Farbstoffes, Galloflavin, aus Gallussäure.

Unsere Erfindung bezweckt die Ueberführung der Gallussäure in einen gelben Farbstoff, der sich in ähnlicher Weise wie die Alizarinfarbstoffe auf gebeizter Faser fixiren lässt.

Dieser bisher unbekannt gebliebene Farbstoff, den wir Galloflavin nennen, entsteht, wie mehrere der bereits bekannten Oxydationsprodukte der Gallussäure, bei Einwirkung von Luft oder Sauerstoff auf alkalische Lösungen dieser Säure.

Die hierbei stattfindenden Oxydationsvorgänge werden wesentlich von der Menge des zur Lösung verwendeten Kali- oder Natronhydrats beeinflusst. Reicht dieses zur Sättigung sämmtlicher Hydroxyle der Gallussäure aus, oder ist es im Ueberschuss, so stellt sich an der Luft sofort die bekannte braungelbe Färbung der alkalischen Gallussäurelösungen ein, und es entstehen

hauptsächlich die bereits näher erforschten Oxydationsprodukte. Ist dagegen die Menge des Alkalis eine geringere, oder verwendet man Alkalicarbonate, so nehmen die Lösungen bei Berührung mit Luft eine charakteristische olivengrüne Färbung an, und bei vorsichtiger Leitung und rechtzeitiger Unterbrechung der Oxydation lässt sich aus den entstandenen Produkten unser neuer Farbstoff in reichlicher Menge und in reinem Zustande abscheiden. Die besten Resultate haben wir mit einem durch niedrige Temperatur verlangsamten Operationsgang und Anwendung von 2 bis 3 Mol. Kali- oder Natronhydrat auf 1 Mol. Gallussäure in verdünnter alkoholhaltiger Lösung erhalten. Die Farbstoffbildung ist weniger reichlich bei Verwendung der Alkalikarbonate.

Zweckmässig verfährt man wie folgt: 5 Thle. Gallussäure werden in 80 Thln. Alkohol von 96° Tr. und 100 Thln. Wasser gelöst. Die auf 5 bis 10° C. abgekühlte Lösung wird dann mit 17 Thln. Kalilauge von 30° B. langsam und unter gutem Umrühren vermischt und bei einer 10° C. nicht übersteigenden Temperatur der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt. Zu diesem Zweck leitet man entweder einen kräftigen Luftstrom durch die alkalische Lösung oder man setzt dieselbe in dünnen Schichten der Luft aus, indem man durch Anwendung passend construirter Apparate oder Rührvorrichtungen für stetige Erneuerung der Oberfläche sorgt.

Das Fortschreiten der Oxydation giebt sich durch die zunehmende olive- bis grünbraune Färbung der Lösung und durch die allmählich erfolgende Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages, des Kaliumsalzes der neuen Farbstoffsäure, zu erkennen.

Zur Kontrole der Operation nimmt man von Zeit zu Zeit eine Probe, filtrirt dieselbe, schüttelt das Filtrat mit Luft und beobachtet, ob sich nach einiger Zeit noch ein in verdünnter Salzsäure unlöslicher Niederschlag des Kaliumsalzes ausscheidet. Findet keine fernere Krystallabscheidung mehr statt, so unterbricht man die Operation, um eine weitergehende Oxydation und Zerstörung des entstandenen Farbstoffes zu vermeiden.

Der Krystallbrei wird dann schnell filtrirt, abgepresst und zum Zweck fernerer Reinigung in warmem Wasser gelöst. Die Lösung wird bei ca. 50° C. mit Salzsäure oder Schwefelsäure schwach übersättigt und aufgekocht, bis die ausgeschiedene Farbstoffsäure sich in ein Haufwerk flimmernder, hellgrüngelber Krystallblättchen umgesetzt hat, die von der rothbraunen Lösung durch Filtriren getrennt werden. Nach Auswaschen mit lauwarmem Wasser ist der Farbstoff zum Färben und Drucken direkt verwendbar.

Anstatt das Kaliumsalz von seiner alkalisch-alkoholischen Mutterlauge zu trennen, kann man indessen auch das gesammte Oxydationsprodukt unter Luftabschluss erhitzen und daraus mit einer Mineral- oder organischen Säure die freie Farbstoffsäure abscheiden.

Der vorstehend angegebene Zusatz von Alkohol zu der alkalischen Gallussäurelösung ist für die Bildung des Farbstoffes nicht unbedingt erforderlich; dagegen bewirkt er eine vollständigere Abscheidung des in verdünntem Alkohol schwer löslichen Kaliumsalzes und entzieht letzteres dadurch der weiteren Oxydationswirkung. Auch ermöglicht diese mit dem Fortschreiten der Oxydation sichtlich zunehmende Abscheidung des Farbstoffes die in Vorstehendem beschriebene Kontrole der Operation, welche sonst durch die Löslichkeit des Kaliumsalzes in alkoholfreiem Wasser wesentlich erschwert werden würde.

Galloflavin ist am nächsten mit der Ellagsäure verwandt, unterscheidet sich aber von dieser durch seinen ausgesprochenen Farbstoffcharakter, sowie

dadurch, dass es mit salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure die für die Ellagsäure charakteristische Rothfärbung nicht zeigt.

Auf thonerdegebeizter Baumwolle färbt der Farbstoff grünstichige gelbe Töne, die durch Zinnsalzpassage rein gelb werden.

Der gelbe Chromlack des Galloflavins zeichnet sich durch besondere Beständigkeit gegen Seife, Luft und Licht aus.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung eines neuen gelben Farbstoffes (Galloflavin) durch gemässigte Einwirkung von Luft oder Sauerstoff auf alkalische Gallussäurelösungen, welche überschüssiges Kali-, bezw. Natroncarbonat oder eine zur Sättigung der Gallussäurehydroxyle ungenügende Menge Kali-, bezw. Natronhydrat enthalten.

2. Anwendung von Alkohol zur Abscheidung und Trennung der Alkalisalze des Galloflavins von ihren Nebenprodukten.

Der Farbstoff wurde von R. Bohn und C. Graebe[1]) wissenschaftlich untersucht.

Anwendung. Die Badische Anilin- und Sodafabrik empfiehlt zur Anwendung des Galloflavins folgende Vorschriften:

A. Färben von Baumwolle.

Galloflavin färbt man in einem Bade von 500 ccm, das 0,108 g essigsauren Kalk, aber kein Türkischrothöl enthält. Man verwendet auf 400 qcm Stoff 0,6 g Galloflavin, geht kalt ein, erwärmt innerhalb einer Stunde zum Kochen und erhält noch $^1/_2$ Stunde bei dieser Temperatur. Hierauf wäscht man aus und seift bei 60° in einem Bade von 10 g Seife per Liter Wasser[2]).

B. Aufdruck von Galloflavin auf Baumwolle.

Druckfarbe.

100 g		Galloflavin,
50 ccm		Essigsäure 6° B. (30 Proc.),
20	„	essigsaures Chrom von 20° B.,
830	„	Stärkeverdickung
1000.		

Gut trocknen, eine Stunde bei $^1/_2$ Atmosphäre dämpfen, waschen und $^1/_4$ Stunde bei 50° C. mit 3 g Marseiller Seife per Liter Wasser seifen.

Durch ein Bad, welches 5 g Zinnsalz per Liter Wasser enthält, passirt, erhält das Galloflavin einen mehr nach Orange gehenden lebhaften Ton.

---

[1]) Ber. (1887) 20, 2327. — [2]) Privatmittheilung der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

C. Färben von Wolle.

Wolle wird mit Galloflavin nach der Vorschrift für Alizarin auf Chrombeize gefärbt. Es wird an Stelle von Gelbholz und den übrigen gelben Pflanzenfarben empfohlen. Zur Kombination mit den übrigen Alizarinfarbstoffen ist es der geeignetste gelbe Farbstoff.

D. Aufdruck auf Wolle.

100 g	Galloflavin,
20 „	essigsaures Chrom von 20° B.,
50 „	Glycerin,
830 „	Stärkeverdickung
1000 g.	

Die Waare wird ohne zu trocknen eine Stunde bei 1/4 Atmosphäre gedämpft, gut ausgewaschen und leicht geseift.

Styrogallol[1]: $C_{16}H_8O_5$.

Dieser bisher technisch noch nicht hergestellte Farbstoff, welcher in seinem Verhalten an die Farbstoffe der Alizaringruppe erinnert, entsteht nach dem Patent Nr. 40375 durch Erhitzen von Zimmtsäure mit Gallussäure und Schwefelsäure. Seine Eigenschaften gehen aus der Patentschrift hervor. Dieselbe lautet:

D. R.-P. Nr. **40375** vom 24. Oktober 1886. — Dr. Emil Jacobsen. — Verfahren zur Herstellung eines „Styrogallol" benannten Farbstoffes aus Gallussäure beziehungsweise Tannin.

Zimmtsäure und Gallussäure vereinigen sich mit grosser Leichtigkeit bei Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels nach der Gleichung:

$$C_6H_5{-}CH{=}CH{-}COOH + C_6H_2(OH)_3COOH = C_{16}H_{10}O_5 + 2\,H_2O.$$

Unter denselben Umständen giebt auch Tannin (Digallussäure) das gleiche Kondensationsprodukt.

Man verfährt beispielsweise, und zwar am besten, wie folgt: 10 Thle. (1 Mol.) Zimmtsäure und 17 Thle. (1 Mol.) Gallussäure werden mit 150 Thln. koncentrirter Schwefelsäure durch zwei bis drei Stunden im Wasserbade auf 45 bis 55° C. erhitzt. Die tief gelbroth gefärbte Schmelze wird hierauf in viel kaltes Wasser eingegossen, wobei sich ein blassgrün gefärbtes, aus mikroskopischen Nädelchen bestehendes Pulver abscheidet, das man anhaltend mit kochendem, etwas essigsäurehaltigem Wasser wäscht.

Das Reaktionsprodukt (Styrogallol) wird mit Ausnahme von kochendem Alkohol, Eisessig und Anilin, in denen es schwer löslich ist, von allen anderen neutralen Lösungsmitteln so gut wie gar nicht aufgenommen. Aus Alkohol erhält man hellgelbe Nädelchen, die bei 360° noch nicht schmelzen und fast unzersetzt in wolligen, orangegelben Nädelchen sublimiren.

---

[1]) E. Jacobsen und P. Julius, Ber. (1887) **20**, 2588; v. Kostanecki, Ber. (1887) **20**, 3143.

In Ammoniak löst sich das Styrogallol mit schön grüner Farbe, die beim Erwärmen durch Blau in Roth übergeht; ähnlich verhält sich Kalilauge.

Koncentrirte Schwefelsäure löst mit schön gelbrother Farbe; beim Erwärmen der Lösung entweicht schweflige Säure. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid liefert das Styrogallol ein in blassgelben, koncentrisch gruppirten Nadeln krystallisirendes Triacetylderivat von der Formel $C_{22}H_{16}O_8$.

Die Ausbeute an Styrogallol, sowohl bei Anwendung von Gallussäure als auch von Tannin, beträgt 90 bis 92 Proc. der Theorie.

Das Styrogallol ist ein Farbstoff, der ähnlich dem Nitroalizarin gelb- bis schwarzbraune Töne mit Beizen erzeugt. Die Färbungen sind vollkommen seifenecht.

Das Styrogallol lässt sich durch Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure etc. in eine gelb gefärbte, in kaltem Wasser schwer, in kochendem leicht lösliche Sulfosäure überführen, die Wolle hellgelb färbt.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung eines Farbstoffs durch Erhitzen von Gallussäure beziehungsweise Tannin und Zimmtsäure bei Gegenwart eines Kondensationsmittels (Schwefelsäure).

2. Umwandlung des unter 1. erhaltenen Farbstoffs in eine Sulfosäure durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure.

Schliesslich sei hier noch des erloschenen Patentes Nr. 31 091 von H. Reinherz gedacht, nach welchem aus Pyren ein dem Alizarin analoges Dioxypyrenchinon entstehen soll. Es genügt für unseren Zweck, die Patentansprüche dieses Patentes anzuführen.

1. Verfahren zur Herstellung von Trioxypyrenchinon, indem 1 Thl. Pyrenchinon mit etwa 4 bis 5 Thln. koncentrirter Schwefelsäure zwei bis drei Stunden auf 180 bis 210° erhitzt und die Bisulfosäure nach eventueller Reinigung derselben mittelst des Kalk- oder Bleisalzes bei starker Hitze mit Kali- oder Natronlauge behandelt oder mit festem Aetzkali oder Aetznatron geschmolzen wird.

2. Verfahren zur Herstellung von Bioxypyrenchinon, indem Pyrenchinon durch Behandlung von 1 Mol. desselben mit 2 Mol. Brom in verschlossenen Gefässen bei einer Temperatur von etwa 90 bis 115° während $2^1/_2$ Stunden in das schön hellrothe Bibrompyrenchinon übergeführt und dieses mit Kali- oder Natronlauge stark erhitzt, oder mit festem Aetzkali oder Aetznatron geschmolzen wird.

Achtunddreissigstes Kapitel.

Diphenylaminfarbstoffe. — Indophenole. — Indophenol. — Oxazine. — Gallocyanin. — Prune. — Meldola's Blau. — Muscarin. — Nilblau. — Thiazine. — Lauth's Violett. — Methylenblau.

9. Diphenylaminfarbstoffe.

Das Di-p-amidodiphenylamin: $NH\left\langle\begin{array}{l}[1]C_6H_4[4]NH_2\\ [1]C_6H_4[4]NH_2\end{array}\right.$, (Bd. I, S. 382), geht durch Oxydation mit Kaliumdichromat in eine blaue Verbindung[1]) von der Zusammensetzung:

$$C_{12}H_{11}N_3 = N\left\langle\begin{array}{l}[1]C_6H_4[4]NH_2\\ [1]C_6H_4[4]NH\end{array}\right. \quad (N\text{—}NH \text{ verbunden})$$

über, welche als Phenylenblau oder Indamin[2]) bezeichnet worden ist. Letzteres entsteht auch, wenn man ein Gemenge von gleichen Molekülen p-Phenylendiamin und Anilin in neutraler, wässeriger Lösung mit Kaliumdichromat oxydirt:

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[4]NH_2\\ [1]NH_2\end{array}\right. + C_6H_5.NH_2 + O_2 = 2H_2O + N\left\langle\begin{array}{l}[1]C_6H_4[4]NH_2\\ [1]C_6H_4[4]NH\end{array}\right. .$$

Das Phenylenblau liefert durch Reduktion wieder Di-p-amidodiphenylamin.

Ganz analog dem Di-p-amidodiphenylamin verhalten sich dessen Derivate und Homologen, ferner analog konstituirte Naphtalinverbindungen und auch entsprechende Hydroxylverbindungen.

---

1) R. Nietzki, Ber. (1883) 16, 474. — 2) R. Nietzki, Organische Farbstoffe (Breslau 1886) S. 108.

Wird z. B. das salzsaure Tetramethyldi-p-amidodiphenylamin:

$$NH\begin{cases}[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\end{cases}$$

, der Oxydation unterworfen, so entsteht eine grüne Verbindung, das Tetramethylphenylengrün oder gewöhnlich nach dessen Entdecker R. Bindschedler[1]) Bindschedler'sches Grün genannt:

$$NH\begin{cases}[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2.HCl\end{cases} + O = H_2O + N\begin{cases}[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2.Cl.\end{cases}$$

Nach dem einfachsten Körper dieser Reihe, dem aus Diamidodiphenylamin erhaltenen Indamin, werden die Oxydationsprodukte der Paradiamine des Diphenylamins und analoger Verbindungen als Indamine bezeichnet.

Ihre Herstellung kann auf die beiden bereits angeführten Arten erfolgen, nämlich entweder durch Oxydation von p-Diaminen des Diphenylamins etc. oder auch durch Oxydation eines Gemenges gleicher Moleküle eines p-Diamins vom Typus des p-Phenylendiamins und eines Monamins vom Typus des Anilins. Das letztere darf kein der Parareihe angehöriges Diderivat sein.

Das Bindschedler'sche Grün kann demnach auch durch Oxydation eines Gemenges von p-Amidodimethylanilin mit Dimethylanilin erhalten werden.

Alle derartige Oxydationen sind in neutraler Lösung vorzunehmen, da anderenfalls leicht Chinone entstehen.

Ausser auf den genannten beiden Wegen findet die Bildung der Indamine auch statt, wenn man sich solcher Körper bedient, welche bei der Reduktion in die betreffenden Diamine übergehen, und dieselben mit primären Aminen zusammenbringt. Dazu gehören die Nitrosoverbindungen von tertiären Aminen, z. B.:

das Nitrosodimethylanilin: $C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\ NO\end{cases}$,

das Dichlorchinonimid: $C_6H_4\begin{cases}NCl\\ |\\ NCl\end{cases}$

und auch der von C. Wurster[2]) durch Oxydation von p-Amidodimethylanilin erhaltene rothe Körper: $C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2Br\\ |\\ NH\end{cases}$.

---

[1]) Ber. (1880) 13, 208; (1883) 16, 865. — [2]) Ber. (1879) 12, 526, 1803, 2071; vergl. auch D. R.-P. Nr. 1886 der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

Demgemäss erhält man durch Einwirkung von salzsaurem p-Nitrosodimethylanilin auf Toluylendiamin ein blaues Indamin [1]), das Dimethylamidomethylindamin oder Toluylenblau:

$$N\begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_2(CH_3)(NH_2)NH \end{cases}.$$

Unterwirft man ein Gemenge von Paradiaminen und Phenolen oder von Paramidophenolen mit Monaminen in alkalischer Lösung der Oxydation, so entstehen den Indaminen analoge Hydroxylderivate, welche als Indophenole bezeichnet werden. Dieselben bilden sich ferner auch durch Oxydation von Amido-oxydiphenylamin und analogen Verbindungen.

Das einfachste Indophenol, welches durch Oxydation von gleichen Molekülen p-Phenylendiamin und Phenol erhalten wird, ist eine violette Verbindung. Derselben kommt offenbar die Formel $N\begin{cases} C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.O \end{cases}$ $\left(\text{und nicht etwa } N\begin{cases} C_6H_4.OH \\ C_6H_4.NH \end{cases} \right)$ zu, weil es eine schwache Base ist und nicht die Eigenschaften eines Phenols zeigt. Durch Reduktionsmittel geht es in Amido-oxy-diphenylamin: $NH\begin{cases} C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.OH \end{cases}$, über, welches gleichzeitig Base und Phenol ist.

Oxydirt man ein Gemenge von p-Amidodimethylanilin und Phenol, so entsteht ein blaues Indophenol, das Phenolblau: $N\begin{cases} C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_6H_4.O \end{cases}$. Der unter dem Namen „Indophenol“ in den Handel kommende Farbstoff ist das α-Naphtolblau und wird durch Oxydation von p-Amidodimethylanilin in Gegenwart von α-Naphtol oder durch Einwirkung von p-Nitrosodimethylanilin auf α-Naphtol erhalten. Seine Konstitution wird durch die Formel $N\begin{cases} C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_{10}H_6.O \end{cases}$ ausgedrückt. Durch Reduktion geht er in das dem Amidooxydiphenylamin (s. o.) analog konstituirte Dimethylamidooxyphenylnaphtylamin (Leukoindophenol): $NH\begin{cases} C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_{10}H_6.OH \end{cases}$, über. Letzteres wird mit Leichtigkeit durch Oxydationsmittel wieder in Indophenol umgewandelt.

---

[1]) O. N. Witt, Ber. (1879) 12, 932.

Die Indamine sind selbst gegen verdünnte Säuren sehr unbeständige Körper und finden aus diesem Grunde als Farbstoffe keine Verwendung.

Nach R. Nietzki[1]) liefert z. B. das Bindschedler'sche Grün beim Versetzen mit Salzsäure und Stehen Chinon und Dimethylanilin, wobei die Zersetzung nach folgender Gleichung vor sich gehen soll:

$$C_{16}H_{20}N_3Cl + 2H_2O = C_6H_4O_2 + NH(CH_3)_2 + (CH_3)_2N.C_6H_4.NH_2 + HCl.$$

Nach unveröffentlichten Untersuchungen von G. Schultz entsteht bei der Zersetzung des Bindschedler'schen Grüns mit Salzsäure kein Amidodimethylanilin. In der Lösung lassen sich ausser Dimethylamin und Chinon noch Ammoniak und Oxydimethylanilin nachweisen.

Die Zersetzung des Farbstoffs erfolgt demnach wohl nach folgender Gleichung:

$$C_{16}H_{20}N_3Cl + 3H_2O = C_6H_4O_2 + NH(CH_3)_2 + NH_4Cl + C_6H_4\begin{cases}OH \\ N(CH_3)_2\end{cases}.$$

Das bisher unbekannte Oxydimethylanilin entsteht auch, wenn man schwefelsaures p-Amidodimethylanilin in die Diazoverbindung umwandelt und letztere durch Kochen mit Wasser zersetzt. Auffallender Weise erfolgt diese Umsetzung sehr langsam, so dass es längere Zeit bedarf, bis die theoretisch berechnete Menge Stickstoff entwichen ist.

Das Oxydimethylanilin: $C_6H_4\begin{cases}OH \\ N(CH_3)_2\end{cases}$, krystallisirt aus seiner mit Petroleumäther versetzten Lösung in Benzol in grossen, bei 74° schmelzenden, etwas bräunlich gefärbten Prismen.

Eine von W. Muthmann[2]) ausgeführte vergleichende Messung der Krystalle aus Amidodimethylanilin (I) und Bindschedler's Grün (II) führte zu folgenden Resultaten:

Krystallsystem monosymmetrisch
$a:b:c = 2{,}0924:1:?$
$\beta = 79^0\,35'$

Beobachtete Formen: {100} ∞P∞, {001} 0P, {310} ∞P3, {210} ∞P2, {110} ∞P; am 2. Präparat (aus Bindschedler's Grün) auch {320} ∞P$^3/_2$.

	Präp. I.	Präp. II. (bessere Krystalle)
$a:c = (100):(001)$	79° 28′	79° 35′
$m:m = (110):(\bar{1}10)$	51° 57′	51° 50′
$m:k = (110):(210)$	18° 10′	18° 7′

[1]) Ber. (1884) 17, 224; Chemie der organischen Farbstoffe (Berlin 1889), S. 128. — [2]) Privatmittheilung von Herrn Prof. Dr. P. Groth.

Durch *a* (100) treten beide optische Axen, deren Ebenen senkrecht zur Symmetrieebene und circa 40° gegen ⊥ *a* geneigt ist, aus. Doppelbrechung sehr schwach.

Präparat II (aus Bindschedler's Grün) gab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

a) 0,2415 g gaben 0,1700 g H_2O und 0,6210 g CO_2,
b) 0,2170 „ „ 20,5 ccm N bei 18° und 760 mm B.

	Berechnet	Gefunden
C	70,07	70,13
H	8,02	7,82
N	10,20	10,96

Ebenso unbeständig wie die Indamine sind die Indophenole gegen Säuren. Aus diesem Grunde ist die Verwendung des Naphtolblaus auch eine sehr beschränkte. Dieser Farbstoff wird nämlich mit Leichtigkeit selbst durch ganz verdünnte Säure in p-Amidodimethylanilin und α-Naphtochinon zerlegt:

$$N\begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_{10}H_6.O \end{cases} + H_2O = C_6H_4\begin{cases} N(CH_3)_2 \\ NH_2 \end{cases} + C_{10}H_6\begin{cases} O \\ O \end{cases}$$

(Indophenol) (Amidodimethylanilin) (α-Naphtochinon)

Dagegen werden Verbindungen von grösserer Beständigkeit erhalten, wenn in das Molekül des Amidodiphenylamins und analoger Substanzen noch ein zweites die beiden Phenylreste vereinigendes, mehrwerthiges Atom — und zwar in Orthostellung zu der Imidgruppe — eintritt. Auf diese Weise entsteht ein neuer sechsgliedriger Ring, auf dessen Existenz wohl die erwähnte grössere Widerstandsfähigkeit der neuen Farbstoffe gegen Reagentien beruht.

Eine derartige Atomgruppirung entsteht z. B. bei der Einwirkung von Schwefel auf Diphenylamin, indem sich das Thiodiphenylamin:

NH
S ,

bildet, welches als die Muttersubstanz für die sehr beständigen Thiazinfarbstoffe: Thionin und Methylenblau, zu betrachten ist.

Ein ähnlicher Atomkomplex, nämlich der des Phenoxazins oder Phenazoxins[1]):

NH
O ,

[1]) A. Bernthsen, Ber. (1887) 20, 942.

liegt den Oxazinfarbstoffen: Meldola's Blau, Gallocyanin, Prune, Muscarin und Nilblau zu Grunde.

Die Eurhodine[1]) und Safranine leiten sich von dem Hydrophenazin:

resp. von dem Phenazin:

ab; erstere sind als dessen Amidoderivate, letztere als dessen Ammoniumverbindungen zu betrachten.

Wie man erkennt, ist auch in allen diesen Atomgruppirungen der Diphenylaminrest deutlich erkennbar. Dieses gilt auch in weiterem Sinne von dem Akridin, resp. von dem Phenylakridin:

C_6H_5

als dessen Abkömmling das Chrysanilin aufzufassen ist. Da letzterer Farbstoff seiner Natur nach mehr einigen Chinolinfarbstoffen sich anreiht, so ist er später zusammen mit diesen abgehandelt.

In naher Beziehung stehen ferner zu den Diphenylaminabkömmlingen noch die Farbstoffe der Indulinreihe und das Anilinschwarz. Dieselben sind daher im Folgenden im Anschluss an die Diphenylaminfarbstoffe besprochen.

Nietzki's Anschauungen über die Konstitution der Diphenylaminfarbstoffe.

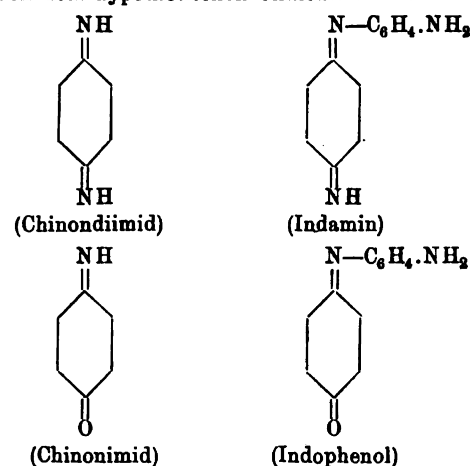
Neuerdings hat R. Nietzki in seinem Werke: „Die Chemie der organischen Farbstoffe" [2]) von den obigen etwas abweichende Ansichten über die Konstitution der Diphenylaminfarbstoffe entwickelt und konsequent durchgeführt.

Unter der Bezeichnung Chinonimidfarbstoffe fasst er folgende Klassen von Farbstoffen zusammen:

[1]) O. N. Witt, Ber. (1888) 21, 2418. — [2]) Berlin 1889.

1. Indamine (Phenylenblau, Bindschedler's Grün, Toluylenblau),
2. Indophenole,
3. Schwefelhaltige Indamine und Indophenole (Lauth's Violett, Methylenblau),
4. Oxyindamine und Oxyindophenole (Gallocyanin).

Die Indamine leitet er von dem noch unbekannten Chinondiimid, die Indophenole von dem hypothetischen Chinonimid ab.



(Chinondiimid) (Indamin)

(Chinonimid) (Indophenol)

Dem Bindschedler'schen Grün ertheilt er die Formel:

$$N\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_6H_4{=}N(CH_3)_2.Cl\end{cases}$$

In analoger Weise giebt er dem Lauth'schen Violett die Formel:

$$N\begin{cases}C_6H_3{-}NH_2 \\ C_6H_3{=}NH\end{cases}\!\!>S \text{ , dem Methylenblau: } N\begin{cases}C_6H_3{-}N{=}(CH_3)_2 \\ C_6H_3{=}N{\equiv}(CH_3)_2Cl\end{cases}\!\!>S \text{ .}$$

Meldola's Blau (Naphtolblau genannt) hat nach Nietzki die Konstitution:

N
O
$N(CH_3)_2Cl$

a) Indophenole.

Auf die Darstellung von Indophenolen wurden von H. Köchlin und Witt und von Leopold Cassella und Co. einige Patente genommen, welche in Folgendem mitgetheilt sind. Auch das jetzt erloschene Patent Nr. 18628 von Majert (s. u.) betrifft denselben Gegenstand.

D. R.-P. Nr. 15915 vom 19. März 1881. — H. Köchlin und Otto N. Witt[1]). — Darstellung blauer und violetter Farbstoffe.

Unser Verfahren bezweckt die Darstellung blauer und violetter Farbstoffe, die sich durch grosse Echtheit und Billigkeit auszeichnen. Dieselben können nach zwei verschiedenen Methoden erhalten werden.

Erste Methode. Die Nitrosoderivate tertiärer aromatischer Amine oder Phenole, sowie die sogenannten Chlorchinonimide bilden, wenn man sie lange Zeit mit alkalischen oder ammoniakalischen Lösungen von Phenolen in Berührung lässt, Farbstoffe. Die Bildung derselben kann sofort bewirkt werden, wenn man die Reaktion durch Zusatz von Reduktionsmitteln, wie Zinkstaub, Zinnoxydul oder Traubenzucker, einleitet. Wir haben bisher wesentlich mit Nitrosodimethylanilin und Nitrosophenol gearbeitet, die Reaktion ist aber auch für alle anderen aromatischen Nitrosokörper gültig. Als Phenole kommen hauptsächlich Phenol: C_6H_6O, Resorcin: $C_6H_6O_2$, Orcin: $C_7H_8O_2$, die beiden Naphtole: $C_{10}H_8O$, sowie deren Sulfosäuren und Homologen in Betracht.

Farbstoffe, die aus Nitrosodimethylanilin und Phenolen entstehen, sind bereits von dem einen von uns sowie von Meldola dargestellt und publicirt worden. Dieselben entstehen in essigsaurer Lösung bei Siedehitze und haben mit unseren neuen Farbstoffen, welche bei gewöhnlicher Temperatur und in alkalischen Lösungen sich bilden, durchaus nichts gemein. So ist z. B. der nach unserem Verfahren aus α-Naphtol erhaltene Farbstoff blau, während der nach dem bekannten Verfahren sich bildende roth ist.

Zweite Methode. Dieselben Farbstoffe entstehen, wenn schwach alkalische, neutrale oder schwach- (am besten essig-) saure Mischungen von Phenolen mit Paramidokörpern mit Oxydationsmitteln behandelt werden.

Als Phenole kommen auch hier wieder die bereits genannten, Phenol, Resorcin, Orcin, die Naphtole sowie deren Sulfosäuren und Homologen in Betracht.

Unter Paramidokörpern verstehen wir die Paramidoderivate von Phenolen, primären, sekundären und tertiären aromatischen Aminen und führen als Beispiele solcher Paramidophenol, Paraphenylendiamin und Paramidodimethylanilin an.

Als Oxydationsmittel können entweder der Luftsauerstoff oder Chromate, Ferricyanüre, Permanganate, Hypochlorite oder ähnlich wirkende Körper in Anwendung kommen.

---

[1]) Das Patent wurde zuerst an Leopold Cassella & Co., dann an Durand und Huguenin übertragen.

Als Beispiel möge die Beschreibung der Darstellung eines blauen Farbstoffes aus Amidodimethylanilin und Phenol oder α-Naphtol dienen.

Das zur Operation nöthige Amidodimethylanilin wird durch Reduktion von Nitrosodimethylanilin dargestellt. Zu diesem Zwecke werden 10 kg salzsaures Nitrosodimethylanilin in 1000 Liter Wasser gelöst und durch 10 kg besten Zinkstaub unter Umrühren und Erwärmen auf 45 bis 50° C. zu Paramidodimethylanilin reducirt.

Die vom überschüssigen Zink und gebildeten Zinkoxyd getrennte klare Flüssigkeit wird mit einer Lösung gemischt, welche, wie folgt, zusammengesetzt ist: 12 kg α-Naphtol (oder eine entsprechende Menge Phenol), 12 kg Natronlauge, specif. Gew. 1,29, 10 kg Kaliumbichromat, 200 Liter Wasser. Wenn durch Umrühren vollständige Mischung erzielt ist, so fügt man langsam gewöhnliche Essigsäure hinzu. Der Farbstoff entsteht sofort und ist vollständig gefällt, sobald die vorher alkalische Flüssigkeit schwach sauer geworden ist. Man filtrirt, wäscht bis zum Verschwinden aller Salze aus den Waschwässern. Der Farbstoff wird als Paste oder trockenes Pulver in den Handel gebracht. Das mit α-Naphtol erhaltene Produkt ist rein blau, während das aus Phenol entstehende etwas grünstichiger ist. Resorcin und β-Naphtol erzeugen violette und graublaue Nüancen.

Anstatt diese Farbstoffe auf die beschriebene Weise darzustellen, kann man dieselben auch auf der Faser selbst bilden, ein Verfahren, welches namentlich im Kattundruck gewisse Vortheile bietet.

Von den vielen Methoden, die sich herausbilden lassen, wenn man, von den obigen Bedingungen ausgehend, dieselben dem genannten Zwecke anzupassen versucht, erwähnen wir als Beispiele die folgenden, die sich in der Praxis bewährt haben.

1. Der zu bedruckende Stoff wird mit einer Lösung von Naphtolnatrium imprägnirt (geklotzt) und nach dem Trocknen mit einer verdickten Lösung von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat, welcher ein erst in Gegenwart von Alkalien wirkendes Reduktionsmittel (wie Zinnoxydul, Traubenzucker) zugesetzt ist, bedruckt. Die Farbe erscheint nach dem Dämpfen und ist licht- und seifenecht.

2. Der Stoff wird mit der Lösung eines Reduktionsmittels, wie z. B. Traubenzucker, geklotzt und mit einer verdickten Lösung von Nitrosodimethylanilin und α-Naphtolnatrium bedruckt. Die Farbe erscheint nach dem Dämpfen.

3. Der gebleichte Kattun wird ohne vorherige Präparation mit einer verdickten Lösung von Amidodimethylanilin und α-Naphtolnatrium bedruckt, gedämpft und alsdann durch eine Lösung von Kaliumbichromat gezogen und gewaschen. Die volle Entwickelung der Farbe findet im Chromatbade statt.

Die bisher aus Nitrosoverbindungen und Phenolen erzeugten Farbstoffe sind zweierlei Art:

1. Blaue, sehr vergängliche, meist als Liebermann'sche bezeichnete Farbstoffe. Dieselben entstehen nur bei Gegenwart wasserentziehender Mittel, speciell Schwefelsäure. Die freien Säuren sind meist braun oder braunroth, ihre ammoniakalische Lösung ist blau und zersetzt sich schon nach kurzer Zeit. Von den Körpern dieser Klasse unterscheiden sich unsere neuen Körper wesentlich durch:

a) Ihre grosse Beständigkeit. Unser Naphtolblau widersteht, auf der Faser fixirt, dem Lichte und den Atmosphärilien besser als Indigo, wie genaue vergleichende Versuche gezeigt haben.

b) Ihre schwache basische (nicht saure) Natur und (in Folge davon)
c) Ihre völlige Unlöslichkeit in ammoniakalischem Wasser.

2. Verschieden gefärbte Farbstoffe meist basischer Natur, welche aus Nitrosoverbindungen und Phenolen unter verschiedenen Bedingungen entstehen.

Hierbin gehören die von Meldola und dem einen von uns entdeckten aus Nitrosodimethylanilin und Phenolen entstehenden Farbstoffe, sowie auch unserer Ansicht nach die merkwürdigen von Weselski als Diazoverbindungen beschriebenen Resorcinderivate. Charakteristisch ist für die ganze Gruppe die bedeutende Fluorescenz, die fast allen ihren Angehörigen anhaftet; ferner die Unempfindlichkeit dieser Körper gegen Säuren, von denen sie entweder nicht verändert oder nur gelöst, ausnahmsweise in andere nahe verwandte Körper übergeführt werden. Von diesen Körpern unterscheiden sich unsere neuen Farbstoffe scharf:

a) durch die Abwesenheit der Fluorescenzerscheinungen und besonders
b) durch ihre Empfindlichkeit gegen Säuren. Unsere neuen Körper lösen sich in ganz schwachen Säuren zunächst auf, aber schon nach kurzer Zeit beginnt eine Zersetzung, die sich um so rascher vollendet, je höher die Temperatur ist, und deren Resultat ein Gemisch bräunlicher Substanzen ist, über dessen Natur wir wenig Genaues haben feststellen können.

Was die Bildungsgleichung unserer neuen Farbstoffe anbelangt, so können wir zur Zeit nur unseren Muthmaassungen Ausdruck geben, ohne in der Lage zu sein, dieselben mit einer Kette von Beweisen zu belegen. Die Reindarstellung unserer Körper bietet unerwartete Schwierigkeiten und unsere analytischen Daten sind in Folge dessen noch lückenhaft. Doch halten wir die nachfolgende Bildungsformel für sehr wahrscheinlich:

$$C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\NO\end{cases} + C_6H_5.OH = H_2O + C_{14}H_{14}N_2O.$$

Die Formel für die Bildung des Naphtolderivates wäre eine ganz analoge.

Für die zweite Methode wäre die Bildung des Naphtolblaus und in analoger Weise für andere Phenole:

$$C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\NH_2\end{cases} + C_{10}H_7OH + 2O = 2H_2O + C_{18}H_{16}N_2O.$$

Nach dieser Auffassung erscheinen unsere neuen Körper als die von den Phenolen abstammenden Analoga des von dem einen von uns beschriebenen Toluylenblaus, während die von Meldola und dem einen von uns entdeckten (durch Austritt von 6H-Atomen entstehenden) Körper als Analoga des Toluylenroths aufzufassen wären. Eine Ueberführung der einen in die anderen ist uns bis jetzt nicht befriedigend gelungen.

Patentansprüche: 1. Die Erzeugung neuer Farbstoffe durch Einwirkung von Nitrosokörpern und Chlorchinonimiden auf Phenole bei Gegenwart von Reduktionsmitteln in alkalischer Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur.

2. Die Darstellung derselben Farbstoffe durch Oxydation alkalischer, neutraler oder schwach saurer Gemische von Phenolen und Paraamidoderivaten primärer, sekundärer und tertiärer aromatischer Amine, sowie der Phenole.

3. Die Erzeugung derselben Farbstoffe auf der Faser durch passende Kombinationen der oben genannten Ingredienzien.

D. R.-P. Nr. 18903 (1. Zusatz zu Nr. 15915). — Erloschen. — Leopold Cassella und Co. — Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung blauer und violetter Farbstoffe.

Die nach dem Hauptpatent zu erhaltenden neuen Farbstoffe, welche Indophenole benannt sind, bilden sich auch ausser nach den angegebenen Verfahren durch direkte Einwirkung von Nitrosokörpern oder von Chlorchinonimiden auf Phenole oder phenolartige Körper mit oder ohne Verdünnungsmittel bei verschiedenen Temperaturen. Bei Gegenwart der entsprechenden Menge Alkali erhält man bei der Schmelze direkt wasserlösliche Verbindungen, sofern man mehr als 1 Mol. Phenol auf 1 Mol. Nitrosoderivat oder Chlorchinonimid anwendet.

Beispiel: 10 kg Nitrosodimethylanilin werden in 35 kg Alkohol gelöst; die Lösung wird mit 19 kg α-Naphtol auf dem Wasserbad erwärmt, bis alles Nitrosodimethylanilin verschwunden und die Lösung eine rein blaue Farbe angenommen hat. Alsdann bringt man 5,5 kg Natronhydrat in die Schmelze, destillirt den Alkohol ab und trocknet. Man kann auch vor dem Alkalizusatz den Farbstoff in unlöslicher Form abscheiden und nachträglich das Natronsalz darstellen oder aber das unlösliche Produkt durch Anwendung der Hälfte Naphtol zuerst darstellen und es durch Zusammenschmelzen mit Naphtolnatrium wasserlöslich machen.

In beiden Stadien des Processes kann man verschiedene Phenole oder phenolartige Körper anwenden und dadurch zu gemischten Derivaten gelangen.

Unter „Phenolen“ und „phenolartigen Körpern“ wollen wir namentlich auch ausser den im Hauptpatent bezeichneten Verbindungen noch die im Kern benzylirten Phenole verstanden wissen, auch kann an Stelle eines Phenols Phenoläther angewendet werden.

Indophenole, deren Natronsalze wasserlöslich sind, erhält man auch aus den Paraamidoderivaten und Phenolen, wenn man durch schwache, alkalische oder neutrale Oxydationsmittel (z. B. neutrales chromsaures Kali) oxydirt.

D. R.-P. Nr. 19231 vom 26. Oktober 1881 ab (2. Zusatz zu Nr. 15915). — Leopold Cassella und Co.[1]). — Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung blauer und violetter Farbstoffe.

Die nach dem Hauptpatent zu erhaltenden und Indophenole benannten Farbstoffe lassen sich auch darstellen, indem man den daselbst angegebenen Weg umkehrt. Statt Gemische von Phenolen und Paradiaminen zu oxydiren, kann man durch Oxydation von Gemischen von Paraamidophenolen und Monaminen zu gleichartigen Farbstoffen gelangen.

Es werden z. B. 15 kg salzsaures Paraamidophenol in 250 Liter Wasser gelöst und mit der Lösung von 16 kg salzsaurem Dimethylanilin in 100 Liter Wasser versetzt, und dann wird eine Lösung von 200 kg Kaliumbichromat langsam zugefügt.

Der entstandene grünblaue Farbstoff ist in kaltem Wasser schwer, in verdünnten Säuren leicht löslich; er wird durch vorsichtiges Neutralisiren

---

[1]) Das Patent ist an Durand und Huguenin übertragen.

abgeschieden und als Paste oder getrocknet oder auch in reducirtem Zustande als Leukoverbindung in den Handel gebracht.

Man kann in anderen Lösungsmitteln die Reaktion vor sich gehen lassen und andere Oxydationsmittel, z. B. die im Hauptpatent angeführten, anwenden, auch kann man die Reaktion in sauren, alkalischen und neutralen Lösungen vornehmen.

Durch Oxydation in sauren Lösungen gelangt man nach diesem, wie nach dem im Hauptpatent angegebenen Verfahren zu Salzen, die gegen Säureeinwirkung unempfindlich sind.

Patentansprüche: 1. Die Erzeugung von Indophenolen durch Oxydation von Gemischen von Paraamidophenolen, deren Substitutionsprodukten und Homologen mit primären, sekundären und tertiären aromatischen Monaminen in sauren, neutralen oder alkalischen Lösungen.

2. Die Erzeugung derselben Farbstoffe auf der Faser durch passende Kombination der genannnten Ingredienzien.

D. R.-P. Nr. 20850 vom 31. Mai 1882 (3. Zusatz zu Nr. 15915). — Leopold Cassella und Co.[1]). — Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung blauer und violetter Farbstoffe.

I. Darstellung von Indophenol.

Das wichtigste der von uns dargestellten Indophenole kann noch auf eine weitere, von den bisher beschriebenen verschiedene Darstellungsweise bereitet werden. Dieselbe beruht auf der von uns beobachteten, bisher unbekannten Eigenthümlichkeit des Alphabibrom- (und bichlor-) naphtols bei Gegenwart von BrH (oder ClH) entziehenden Mitteln (Alkalien, Ammoniak, aromatischen Aminen oder Phenolen), Brom zu verlieren und unter diesen Umständen ganz ebenso wie Bromüre der Fettreihe zu Kondensationen Veranlassung zu geben. Erwärmt man Alphabibromnaphtol (111° F., Ber. d. deutsch. chem. Ges. VI, 1119, Biedermann) auf dem Wasserbade mit einer wässerigen Lösung von Dimethylparaphenylendiamin unter gelegentlichem Zusatz von kohlensaurem oder kaustischem Natron, so dass die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt, so bildet sich ein rein blauer Niederschlag von Indophenol, welches mit dem nach anderen Methoden dargestellten durchaus identisch ist. Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit ist eine alkalische Lösung von Leukoindophenol, aus der durch Einleiten von Luft oder Zusatz von Oxydationsmitteln noch mehr Indophenol gefällt werden kann.

II. Reinigung von Indophenol.

Das nach einer der früher von uns angegebenen Methoden bereitete Indophenol enthält stets geringe Mengen des von Meldola beschriebenen, durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Alphanaphtol in essigsaurer Lösung entstehenden violetten Farbstoffs. Diese Verunreinigung genügt, um die Eigenschaften des Indophenols wesentlich zu verändern. Zur Entfernung dieser störenden Beimengung behandeln wir rohes Indophenol mit einprocentiger Schwefelsäure, so lange dieselbe sich noch roth färbt. Indo-

[1]) Das Patent ist an Durand und Huguenin übertragen.

phenol bleibt nach dem Aussüssen mit Wasser als unlöslicher, rein blauer Rückstand, während die sauren, rothen Waschwasser den Meldola'schen Farbstoff als Sulfat enthalten. Das so erhaltene reine Indophenol ist in Alkohol mit rein blauer Farbe löslich, durch Säuren wird es nicht zersetzt, sondern geht mit denselben höchst unbeständige, salzartige Verbindungen ein, welche schon von viel Wasser, leichter von Alkalien, in freies Indophenol und freie Säure gespalten werden. In Alkohol oder angesäuertem Wasser lösen sich diese Verbindungen mit rein gelber Farbe; den wässerigsauren Lösungen entziehen schon Lösungsmittel, wie z. B. Aether, freies Indophenol.

III. Darstellung weiterer Indophenole.

Wir haben sämmtliche Methoden der Indophenolbildung ausser auf Alphanaphtol und Phenol einerseits und Dimethylparaphenylendiamin andererseits noch angewendet auf folgende Phenole: Orthokresol, Parakresol, Resorcin, Orcin, Betanaphtol, und folgende Diamine: Paraphenylendiamin, Monoäthylparaphenylendiamin, Diäthylparaphenylendiamin (symmetrisch), Dimethylparaphenylendiamin, Mono- und Diisobutylparaphenylendiamin, Mono- und Diamylparaphenylendiamin, Paratoluylendiamin, Xylylendiamin, ohne unter den zahlreichen, durch die Kombination der verschiedenen genannten Ingredienzien erhaltenen Farbstoffen irgend welche zu finden, die an Schönheit, Ausgiebigkeit oder Billigkeit die typischen Produkte überträfen. Was die Färbung anbelangt, so variirt dieselbe von braun durch roth und violett bis blaugrün. Dieselbe wird mehr durch die Wahl des Phenols als durch die des Diamins beeinflusst.

Patentansprüche: 1. Darstellung von Indophenolen durch Einwirkung von Alphadibromnaphtol (111° F.) auf die genannten Paradiamine.

2. Reindarstellung von Indophenol durch Behandlung rohen Indophenols mit verdünnten Säuren.

D. R.-P. Nr. 18628 vom 31. Juli 1881. — Erloschen. — W. Majert. — Verfahren zur Herstellung violetter und blauer Farbstoffe durch Oxydation eines Gemisches der Sulfonsäuren aromatischer Diamine mit Phenolen in neutraler Lösung.

Behandelt man eine alkalische Lösung von 1 Mol. eines sulfonsauren Salzes des Dimethylphenylenparadiamins, welches durch Einwirkung schwefligsaurer Salze auf Paranitro- oder Paranitrosodimethylanilin entsteht, und 1 Mol. eines mono- oder bihydroxylirten aromatischen Kohlenwasserstoffs mit einem Oxydationsmittel, so entstehen violette bis blaue Farbstoffe.

Verfahren. 8,5 kg Paranitrodimethylanilin werden mit 50 Liter Spiritus und 23,5 kg in 60 Liter Wasser gelöstem Ammoniumsulfit in einem geschlossenen Gefäss zehn Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Spiritus löst man die Masse in 500 Liter Wasser, giebt eine Lösung von 4,5 kg Phenol und 10 kg Natronhydrat in 100 Liter Wasser hinzu und oxydirt allmählich mit einer Lösung von 9,5 kg Kaliumbichromat in 200 Theilen Wasser. Der entstehende Farbstoff wird auf bekannte Art gereinigt.

Indophenol [D H][1]: $C_{18}H_{16}N_2O = N\begin{cases}[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2 \\ C_{10}H_6[\alpha]O\end{cases}$.

Von den nach den vorstehenden Patenten darstellbaren Indophenolen kommt unter der Bezeichnung Indophenol nur ein Farbstoff[2]), und zwar das Oxydationsprodukt des Dimethylparaamidophenyl-α-oxy-α-naphtylamins (= Indophenolweiss) resp. das innere Anhydrid des hypothetischen Dimethylparamidophenyl-α-oxy-α-naphtylhydroxylamins, in den Handel. Der Farbstoff entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf α-Naphtol oder durch Oxydation eines Gemenges von p-Amidodimethylanilin und α-Naphtol mit Kaliumdichromat oder Natriumhypochlorid, oder durch Einwirkung von Dibrom-α-naphtol auf Amidodimethylanilin. Die zweite Methode ist die in der Technik angewandte. (Vergl. Patent Nr. 15 915, zweite Methode.)

Das Indophenol wird als Paste oder trocknes Pulver (Indophenol N) in den Handel gebracht. Die eingetrocknete kupferglänzende Paste sieht dem Guatemalaindigo sehr ähnlich. Das im Handel vorkommende Indophenol ist gewöhnlich mit einer geringen Menge Violett verunreinigt, wovon es durch Auswaschen mit einprocentiger Schwefelsäure, bis letztere klar abläuft, befreit wird. Das getrocknete Indophenol sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in Nadeln.

Das Indophenol ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol mit schön blauer Farbe. Die Säuren färben es gelb und zersetzen es in p-Amidodimethylanilin und α-Naphtochinon. Alkalien verändern es nicht.

Beim Erhitzen mit Traubenzucker und Natronlauge oder Reduktion mit Zinnchlorür oder Zinnacetat geht es in Leukoindophenol über, welches als gelblichweisse Paste unter dem Namen Indophenolweiss in den Handel kommt. Das Indophenolweiss geht leicht durch Oxydationsmittel wieder in Indophenol über. Man verfährt daher, um einen Stoff mit Indophenol zu färben, in der Weise, dass man denselben mit Indophenolweiss imprägnirt und sodann durch Oxydation auf der Faser selbst die Farbe hervorruft. (Vergl. Indophenolweiss.) Letztere ist licht- und seifenecht, jedoch sehr empfindlich

---

[1]) Horace Köchlin, Bull. de Mulh. (1882) **52**, 532; Wagner's Jahresb. 1882, 984. Otto N. Witt, J. of chem. ind. (1882) **1**, 255; Ber. (1884) **17**, 76. R. Möhlau, Ber. (1883) **16**, 2851; (1885) **18**, 2913; R. Nietzki, Ber. (1884) **17**, 223. — [2]) Das aus Phenol erhaltene Indophenol (vergl. D. R.-P. Nr. 18 628) ist lebhafter, als das aus α-Naphtol dargestellte; es löst sich in koncentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe. Resorcin liefert ein violettes Indophenol von grosser Solidität, welches aber ohne Lebhaftigkeit und wegen seiner Schwerlöslichkeit schwer zu fixiren ist.

gegen Säuren, was eine ausgedehnte Anwendung des Farbstoffs verhindert.

Zur Erkennung des Indophenols auf der Faser wendet man verdünnte Salzsäure (1:10) an, wodurch Indophenol graubraun oder dunkelgrau gefärbt wird, während alle anderen blauen Farben kaum Veränderung erleiden.

Indophenolweiss [C], [DH]:

$$C_{18}H_{18}N_2O = N\begin{cases}[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\ C_{10}H_6[\alpha]OH\\ H\end{cases}.$$

Das Reduktionsprodukt des Indophenols, das Indophenolweiss, weisses Indophenol, auch Leukoindophenol genannt, ist Dimethylparaamidophenyl-α-oxy-α-naphtylamin und wird erhalten durch Behandeln von Indophenol mit Natronlauge und Traubenzucker oder häufiger durch Reduktion von Indophenol mit Zinnchlorür oder Zinnacetat.

Darstellung. 3 kg Indophenol werden mit 12 kg Wasser angerührt und sodann mit 5 kg Zinndepot unter Erwärmen gemischt. Man setzt hierauf 900 g Essigsäure hinzu und erwärmt so lange auf 60 bis 70°, bis Reduktion eingetreten ist. Zinndepot ist Zinnsalz mit Soda ausgefällt, ausgewaschen und auf das Gewicht des angewandten Zinnsalzes gebracht.

Das Indophenolweiss bildet eine gelblichweisse, in viel kochendem Wasser lösliche, zinnhaltige Paste. Salzsäure verändert dasselbe nicht. Bei Zusatz von verdünnter Natronlauge oder Ammoniak zu der Paste und Schütteln mit Luft bilden sich blaue Flocken von Indophenol. Hierauf beruht die Anwendung des Indophenolweiss in der Färberei und Druckerei.

Anwendung von Indophenol und Indophenolweiss. Die Färbemethode gleicht der des Indigos. Man geht mit der Baumwolle in die Lösung des Indophenolweiss so lange ein, bis der gewünschte Farbenton erreicht ist, was durch zeitweiliges Abmustern festgestellt wird, nimmt dann den Stoff heraus und setzt denselben behufs Entwickelung der Farbe entweder der Luft aus oder bringt ihn in ein Oxydationsbad von Chlorkalk oder Kaliumdichromat. Durand, Huguenin und Co. haben neuerdings [1]) die Anwendung des Indophenols im Gemisch mit Indigo empfohlen (Hydrosulfitküpe), wodurch eine Ersparniss an dem letzteren eintreten und das Indophenol an Echtheit gewinnen soll (Details s. bei Indigo).

Für Druck wird Indophenolweiss mit Traganthverdickung aufgedruckt und durch Dämpfen auf der Faser befestigt. Man verfährt z. B. nach H. Köchlin [2]) in der Weise, dass man ein Gemenge von

---

1) Vergl. E. Nölting, Chemikerzeitung (1889) 13, 191. — 2) Bull. de Mulhouse (1882) 52, 532; vergl. auch A. Pabst, Ber. (1882) 15, 2910; Bull. 38, 160; Wagner's Jahresb. 1882, 984.

2000 g Indophenol,
10 Liter Essigsäure von 6° B. und
10 „ Zinnacetat von 20° B. gelinde (bei 70°) bis zu völliger Reduktion (Gelbfärbung) erwärmt und die erkaltete Lösung mit
8000 g Gummi (gepulvert) verdickt.

Die hiermit bedruckten Stücke werden 24 Stunden in einem 40° warmen Raume zum Oxydiren verhängt, dann zwei Minuten gedämpft (im englischen Anilinschwarzfixirungsapparat), zwei Minuten mit einer einprocentigen Lösung von Kaliumdichromat bei 50° chromirt, hierauf gewaschen und geseift. Lässt man das Dämpfen und Chromiren bei diesem Verfahren fort, so erhält man ein weniger intensives Blau.

b) Oxazine.

Gallocyanin:

$$C_{15}H_{13}N_2O_5Cl = Cl\overline{N(CH_3)_2[4]C_6H_3}\left\{\begin{matrix}[1]N[1]\\ [2]O[2]\end{matrix}\right\}C_6H\left\{\begin{matrix}[6]CO.OH\\ [4]OH\\ [3]OH\end{matrix}\right. .$$

Dieser als Solidviolett [DH] in den Handel gebrachte Farbstoff wurde 1881 von H. Köchlin entdeckt. Es bildet das Chlorid der Dimethylphenylammoniumdioxyphenoxazinkarbonsäure und entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilinchlorid auf Gallussäure resp. Tannin.

Seine Darstellung ist in dem deutschen Patent Nr. 19580 (vom 17. December 1881) von H. Köchlin beschrieben. Dieses Patent lautet:

Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Tannin, Gerbsäuren oder Gallussäure.

Ich erhalte diese Farbstoffe, indem ich z. B. salzsaures Nitrosodimethylanilin auf Tannin oder ähnliche Substanzen in geeigneter Weise einwirken lasse.

Erstes Beispiel: 2 Thle. Tannin und 1 Thl. salzsaures Nitrosodimethylanilin werden in 10 Thln. Wasser gelöst und so lange erwärmt, bis eine herausgenommene Probe, mit Wasser verdünnt, keine Intensitätszunahme mehr zeigt. Hierauf giesse ich die Reaktionsmasse in viel Wasser und fälle den Farbstoff mit Kochsalz aus. Als Lösungsmittel kann ich auch andere Substanzen verwenden, z. B. Essigsäure, Alkohol u. s. w. Wurde in essigsaurer Lösung gearbeitet, so neutralisire ich nach vollendeter Reaktion die verdünnte Lösung bis zu kaum merklich saurer Reaktion mit Alkali und fälle hierauf den gebildeten Farbstoff mit Kochsalz.

Aehnliche Farbstoffe, wie aus Tannin, erhalte ich durch Einwirkung von Nitrosoverbindungen auf Chinagerbsäure, Catechugerbsäure, Moringerbsäure, Catechinsäure.

Zweites Beispiel: 2 Thle. Gallussäure und 1 Thl. salzsaures Nitrosodimethylanilin werden in 10 Thln. Wasser gelöst und, wie beim ersten Beispiel erwähnt, so lange zusammen erwärmt, bis das Maximum von Farbstoffbildung eingetreten ist, und hierauf wird der Farbstoff auf angegebene Weise isolirt.

Aehnliche Farbstoffe, wie aus Gallussäure, erhalte ich durch Einwirkung von Nitrosokörpern auf andere Oxysäuren oder hydroxylirte Karbonsäuren der aromatischen Reihe und ihre Aether.

Die in diesen Beispielen angeführten Farbstoffe lösen sich in Alkalien mit rothvioletter bis blauvioletter Farbe, in verdünnten Mineralsäuren mit fuchsinrother Farbe. Sie geben, mit Thonerde- oder Zinnbeizen auf Baumwolle gedruckt, violette Nüancen.

Patentansprüche: Die Herstellung von Farbstoffen. 1. Durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Tannin, Chinagerbsäure, Catechugerbsäure, Moringerbsäure oder Catechinsäure.

2. Durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Gallussäure.

Der Farbstoff kommt als grünliche Paste in den Handel, welche eingetrocknet ein broncefarbenes Pulver bildet. Er ist in Wasser unlöslich, in Alkohol mit blauvioletter Farbe löslich. Natronlauge löst den Farbstoff mit rothvioletter Farbe. Mit Anilin bildet er ein in kleinen, grünen Krystallen erhältliches Salz. In koncentrirter Schwefelsäure ist er mit kornblumenblauer Farbe löslich; beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine fuchsinrothe Lösung. Der Farbstoff färbt mit Chrom gebeizte Wolle und im Druck mit Chrombeize Wolle und Baumwolle blauviolett. Die Nüance des Farbstoffs ist verschieden, je nachdem er aus Gallussäure oder Gerbsäuren erhalten worden ist [1]). Für Druck dient nach A. Pabst [2]) folgendes Recept: $^1/_4$ Liter Violettpaste, $^3/_4$ Liter Gummilösung, $^1/_{10}$ Liter Essigsäure, $^1/_{10}$ Liter Chromacetat. Nach dem Druck wird gedämpft und geseift. Die Beizung von Strähnen geschieht durch abwechselndes Eintauchen in Chromnitrat und Soda. Das Färben von Baumwolle im Gallocyaninbade geschieht während 1 bis $1^1/_2$ Stunden bei 80°. Durch Dämpfen erhält man eine dunklere und echtere Farbe [3]).

---

[1]) H. Köchlin, Bull. de Mulhouse (1883) 53, 206. Wagner's Jahresb. 1883, 1106. — [2]) Ber. (1882) 15, 2910; Bull. 38, 160 ff. — [3]) Hummel-Knecht (Berlin 1888) 287; detaillirtere Angaben über die Anwendung des Gallocyanins in der Färberei und Druckerei vergl. H. Schmidt, Chemikerzeitung (Cöthen) (1885) Nr. 81, S. 1444. Wagner's Jahresb. 1883, 1107.

Prune:

$$C_{16}H_{15}N_2O_5Cl = Cl\overline{N(CH_3)_2[4]C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]N[1]\\ [2]O[2]\end{matrix}\right\}}C_6H\left\{\begin{matrix}[6]COO.CH_3\\ [4]OH\\ [3]OH\end{matrix}\right. .$$

Der 1886 von A. Kern entdeckte und von Kern und Sandoz in den Handel gebrachte Farbstoff entsteht nach D. R.-P. Nr. 45786 (vom 3. April 1887) bei der Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Gallussäuremethyläther.

Inhalt des Patentes Nr. 45786. 1. Darstellung des Gallussäuremethyläthers. Der Gallussäuremethyläther wird durch Sättigen einer heissen Lösung von 20 kg Gallussäure (1 Mol. H_2O enthaltend) in 50 Liter Methylalkohol mit trockenem Salzsäuregas dargestellt. Lässt man das Reaktionsprodukt erkalten und ruhig stehen, so krystallisirt ein Theil des Aethers in wasserfreien Krystallen aus. Um die ganze Menge des Aethers zu gewinnen, destillirt man den Methylalkohol ab und trocknet den Rückstand auf einer offenen, durch Wasserbad erwärmten Schale. Der Aether wird durch Krystallisation aus Wasser gereinigt.

Entwässert man die Gallussäure vor dem Lösen in Methylalkohol und leitet nur 3 bis 5 Proc. trockenes Salzsäuregas ein, so tritt die Aetherificirung nach zwei bis drei Tagen ebenfalls vollständig ein.

Am bequemsten haben wir folgendes Verfahren gefunden:

40 kg . . . . krystallisirte Gallussäure und
80 „ . . . . Methylalkohol werden mit
4 „ . . . . koncentrirter Schwefelsäure

langsam vermischt und diese Mischung während acht bis zehn Stunden am Rückflusskühler im schwachen Sieden erhalten.

Man lässt dann über Nacht stehen, destillirt den Methylalkohol beinahe vollständig ab und vermischt den Rückstand mit 50 Liter kaltem Wasser, filtrirt und wäscht den schön krystallisirten Aether mit wenig kaltem Wasser aus und trocknet ihn bei 60 bis 80°.

Aus gutem Tannin erhält man den Gallussäuremethyläther ebenfalls in guter Ausbeute, wenn man eine methylalkoholische Lösung desselben mit trockenem Salzsäuregas oder koncentrirter Schwefelsäure behandelt.

Man verfährt in gleicher Weise, wie oben beschrieben, und unter Anwendung von

40 kg . . . . Tannin,
80 „ . . . . Methylalkohol und
12 „ . . . . koncentrirter Schwefelsäure.

Der Gallussäuremethyläther krystallisirt aus Methylalkohol in wasserfreien, rhombischen, bei 202° schmelzenden Krystallen. Er ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in weissen, verfilzten Nadeln, welche bei 100 bis 110° das Krystallwasser verlieren.

Darstellung des Farbstoffs:

10 kg . . . . Gallussäuremethyläther,
12 „ . . . . salzsaures Nitrosodimethylanilin,
80 „ . . . . Methylalkohol

werden in einem Apparat mit Rückflusskühler unter gutem Rühren vier Stunden zum Sieden erhitzt.

Der sich bildende Farbstoff scheidet sich schon in der Wärme zum grössten Theil als salzsaures Salz in kleinen, braunen Nadeln krystallisirt aus.

Die Schmelze lässt man erkalten, filtrirt den Alkohol ab, wäscht mit solchem etwas nach und trocknet.

Man kann den Farbstoff in Wasser lösen, filtriren und aus dem Filtrat aussalzen.

Man erhält den gleichen Farbstoff, wenn man Aethylalkohol anwendet, oder wenn man in wässeriger Lösung operirt.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Gallussäuremethyläther, darin bestehend, dass man eine methylalkoholische Lösung von Gallussäure oder Tannin mit Salzsäuregas oder koncentrirter Schwefelsäure behandelt.

2. Darstellung eines Farbstoffs nach Patent Nr. 19580, Anspruch 2, wobei an Stelle der dort angegebenen Gallussäure der Gallussäuremethyläther tritt, also durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf den Gallussäuremethyläther.

Der Farbstoff bildet braunglänzende Kryställchen oder ein dunkelbraunes Pulver, welches — zum Unterschiede von Gallocyanin — in Wasser leicht löslich ist. Von Alkohol wird es mit blauvioletter Farbe gelöst. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung tritt fuchsinrothe Färbung ein. Natronlauge verursacht in der wässerigen Lösung zuerst eine braune Fällung, auf Zusatz von mehr Natronlauge entsteht eine violette Lösung. In koncentrirter Schwefelsäure löst der Farbstoff sich mit kornblumenblauer Farbe; beim Verdünnen mit Wasser tritt fuchsinrothe Lösung ein.

Der Farbstoff färbt tannirte Baumwolle oder mit Chrom gebeizte Wolle oder Baumwolle blauviolett.

Meldola's Blau:

$$\dot{C}_{18}\dot{H}_{15}N_2OCl = ClN(CH_3)_2[4]C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]N[\alpha]\\ [2]O[\beta]\end{matrix}\right\}C_{10}H_6.$$

Der im Jahre 1879 von R. Meldola[1]) entdeckte Farbstoff kommt unter den Marken Neublau [C], Naphtylenblau R in Krystallen [By], Echtblau 2B für Baumwolle [A], Baumwollblau R [B] in den Handel.

Darstellung. Nach den Angaben von Meldola wird 1 Mol. β-Naphtol (15 Thle.) bei einer Temperatur von ca. 110° in dem gleichen Gewicht Eisessig (15 Thle.) gelöst und nach und nach mit 1 Mol. salzsaurem Nitrosodimethylanilin (18 Thle.) versetzt, wobei das Gemenge bald eine schöne blaue Farbe und Bronceglanz annimmt. Nachdem die Reaktion beendigt ist, wäscht

[1]) Ber. (1879) **12**, 2066; Ber. **14**, 532.

man die Schmelze mit Wasser, löst sie in heissem Alkohol und setzt zu der Lösung Salzsäure hinzu. Beim Erkalten scheiden sich dann prachtvolle lange broncefarbene Nadeln, die Kupferglanz zeigen, aus. Sie sind das salzsaure Salz einer Base und lösen sich in Wasser und Alkohol mit prächtiger, blauvioletter Farbe.

Der Farbstoff (Chlorhydrat oder Chlorzinkdoppelsalz) bildet bronceglänzende Krystalle oder ein dunkelviolettes, bronceglänzendes Pulver, dessen Staub die Schleimhäute heftig reizt. In Wasser ist er leicht mit blauvioletter Farbe, in Alkohol mit blauer Farbe löslich. Salzsäure färbt die wässerige Lösung blau. Auf Zusatz von Natronlauge zu der wässerigen Lösung scheidet sich die Base des Farbstoffs als brauner Niederschlag ab. Sie ist in Benzol mit rother Farbe löslich. Reduktionsmittel führen die Base in eine Leukoverbindung über, welche wegen ihrer Unbeständigkeit nicht isolirt werden konnte. Von koncentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit schwärzlichgrüner Farbe gelöst; auf Zusatz von Wasser färbt sich diese Lösung blau.

Anwendung. Der Farbstoff wird benutzt, um auf mit Tannin und Brechweinstein gebeizter Baumwolle indigoblaue Töne hervorzurufen. Er eignet sich auch gut zu Mischfarben im Verein mit anderen Farbstoffen, welche zum Färben derartig gebeizter Baumwolle verwendet werden. Für die Anwendung diene folgendes Beispiel:

Um 100 kg Baumwolle zu färben, bringt man dieselbe nach dem Abkochen zunächst in eine Auflösung von 5 kg Tannin oder 25 kg Sumach in 1200 bis 1400 Liter Wasser und behandelt sie darin während vier bis fünf Stunden bei 100° oder lässt sie über Nacht darin. Nach dem Herausnehmen und Abringen wird sie darauf in eine kalte Auflösung von 5 kg Brechweinstein gebracht und circa eine Stunde darin umgezogen. Um die Farbstofflösung zu bereiten, erhitzt man 20 Liter Wasser und 4 Liter Salzsäure von 19 bis 20° B. zum Kochen, streut allmählich 2 kg Farbstoff ein, kocht circa 20 Minuten und filtrirt. Von der so erhaltenen Lösung setzt man je nach der gewünschten Nüance dem mit handwarmem Wasser bestellten Färbebade zu. Man färbt anfangs bei niederer Temperatur, erhitzt dann nach Zugabe von 5 kg Glaubersalz oder Kochsalz bis zum Kochen und hantirt dann so lange, bis das Färbebad wasserhell ausgezogen ist, was circa ½ Stunde erfordert.

Tannin- und Brechweinsteinbäder werden bei einer folgenden Parthie nur mit der Hälfte des ersten Ansatzes aufgefrischt. Wenn man für diese keine sofortige Wiederverwendung hat, so ist es gut, sie sorgfältig zugedeckt zu halten, damit die Gerbsäurebäder (Tannin, Sumach etc.) weniger leicht sauer werden, ist dies einmal geschehen, so taugen sie nicht mehr und müssen erneuert werden.

Nietzki[1]) erhielt durch Einwirkung von Chinondichlordiimid auf β-Naphtol einen rothen Farbstoff von der Zusammensetzung $C_{16}H_{10}N_2O$, als dessen Dimethylderivat er Meldola's Blau betrachtete. Er giebt diesem rothen Farbstoff die Konstitutionsformel:

N
O
NH

Nach dieser Anschauung würde Meldola's Blau folgende Formel zukommen müssen:

N
O
$N(CH_3)_2Cl$

Die Base des Farbstoffs $C_{16}H_{10}N_2O$ ist gelb (ohne Fluorescenz) gefärbt; die Salze lösen sich in Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen durch Blau in Roth übergeht.

α-Naphtol liefert nach Meldola[2]) mit Nitrosodimethylanilin einen Farbstoff, welcher sich in Salzsäure mit rother Farbe löst. Mit Resorcin entsteht ein violetter, stark fluorescirender Körper.

Auf die Herstellung von Alkylderivaten von Meldola's Blau[3]), Indaminen und Indophenolen liessen sich die Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co., ein Patent ertheilen. Dasselbe lautet, wie folgt:

D. R.-P. Nr. 41512 vom 4. Februar 1887. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld. — Verfahren zur Herstellung von alkylirtem Indamin, Indophenol, Neublau oder Naphtolblau.

Werden die unter den Namen Indophenole, Neublau oder Naphtolblau bekannten violetten oder blauen Farbstoffe, welche durch Kondensation von Nitrosokörpern sekundärer oder tertiärer aromatischer Amine mit Alpha- oder Betanaphtol entstehen und theilweise durch die Patente Nr. 15915, 18903 und 19231 geschützt sind, wobei wir uns der Anwendung der durch diese Patente geschützten Darstellungsverfahren enthalten, in wässeriger oder alkoholischer Lösung mit alkylirenden Mitteln bei Gegenwart oder Ausschluss von Alkali behandelt, so bilden sich die alkylirten Farbstoffe, welche tannirte Baumwolle bedeutend grüner als die ursprünglichen Farbstoffe färben, wobei

[1]) Ber. (1888) 21, 1744; Chemie der organischen Farbstoffe (1889), S. 139. — [2]) Ber. (1879) 12, 2066. — [3]) Der Theorie nach ist eine Alkylirung von Meldola's Blau unmöglich. Bei dieser Aenderung der Nüance scheint demnach wohl nur eine Reinigung des Farbstoffs vorgenommen zu sein.

wir unter alkylirenden Mitteln Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl- oder Benzylchloride, -bromide oder -jodide verstehen.

So geht jenes durch Kondensation von Nitrosodimethylanilin mit Betanaphtol entstehende blaue Produkt, welches von Meldola (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 12, S. 2066) beschrieben worden ist, bei der Alkylirung in einen klaren grünblauen Farbstoff über, der zur Herstellung von Indigotönen vortheilhafte Verwendung finden dürfte.

Das Verfahren zur Herstellung dieses Farbstoffs möge als Beispiel für alle übrigen dienen.

50 kg vom Chlorzinkdoppelsalz dieses Farbstoffs werden in der zehnfachen Menge starken Spiritus gelöst, mit der für 1 Mol. berechneten Menge von circa 10 kg Chlormethyl oder circa 20 kg Bromäthyl und der entsprechenden Menge wässerigen Natrons versetzt und in einem Druckkessel circa zwölf Stunden auf 100 bis 110° C. erhitzt. Man filtrirt den als schwarzen Niederschlag abgeschiedenen alkylirten Farbstoff ab, führt ihn durch Lösen in saurem Wasser und Zusatz von Chlorzink in sein Chlorzinkdoppelsalz über, salzt aus, presst ab und trocknet.

Wendet man an Stelle jenes Meldola'schen Farbstoffs diejenigen Produkte an, welche durch Kondensation von Nitrosodiäthylanilin, Nitrosomethyläthylanilin, Nitrosoäthylbenzylanilin oder Nitrosodibenzylanilin mit Alpha- oder Betanaphtol entstehen, so wird hier dasselbe Resultat erzielt.

Patentanspruch: Verfahren zur Ueberführung der unter den Namen Indamin, Indophenole, Neublau oder Naphtolblau im Handel befindlichen und durch Kondensation von Nitrosoprodukten sekundärer oder tertiärer Amine auf Naphtole entstehenden rothvioletten bis blauen Farbstoffe in grünblaue Produkte durch Einwirkung von alkylirenden Mitteln, wie Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl- oder Benzylchloride, -bromide oder -jodide auf dieselben in offenen oder geschlossenen Gefässen, mit oder ohne Druck, bei Gegenwart oder Ausschluss von Alkali.

Muscarin [D H]:

$$C_{18}H_{15}N_2O_2Cl = Cl\overline{N}(CH_3)_2[4]C_6H_3 \left\{\begin{matrix}[1]N[\alpha] \\ [2]O[\beta]\end{matrix}\right\} C_{10}H_5[\beta]OH.$$

Der von J. Annaheim 1885 entdeckte und von Durand und Huguenin in den Handel gebrachte Farbstoff ist das Chlorid des Dimethylphenyl-p-ammonium-β-oxynaphtoxazins und entsteht bei der Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf das sogenannte α-Dioxynaphtalin.

Der Farbstoff bildet ein braunviolettes, schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser mit blauvioletter Farbe lösliches Pulver. Beim Kochen der wässerigen Lösung mit Zinkstaub tritt Entfärbung ein; die entfärbte Lösung wird an der Luft wieder blauviolett. Salzsäure scheidet aus der wässerigen Lösung einen blauvioletten Niederschlag ab. Natronlauge färbt die wässerige Lösung gelbbraun. In koncentrirter Schwefelsäure löst der Farbstoff sich mit blaugrüner Farbe; beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung erst blau, dann violett, schliesslich scheidet sich ein violetter Niederschlag ab.

Das Muscarin färbt mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle blau.

Nilblau [B]: $(C_{18}H_{16}N_3O)_2SO_4$.

Dieser 1888 von Th. Reissig entdeckte Farbstoff, das Sulfat des Dimethylphenyl-p-ammonium-α-amido-naphtoxazins, entsteht bei der Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethyl-m-amidophenol auf α-Naphtylamin.

Die Herstellung ist der Badischen Anilin- und Sodafabrik durch das Patent Nr. 45 268 vom 28. Februar 1888 geschützt.

D. R.-P. Nr. 45268 vom 28. Februar 1888. — Badische Anilin- und Sodafabrik. — Verfahren zur Darstellung von Nitrosoverbindungen der dialkylirten Metaamidophenole und zur Ueberführung derselben in Farbstoffe durch Kondensation mit aromatischen Aminen.

Die tertiären Alkylderivate des Metaamidophenols lassen sich durch Behandlung mit salpetriger Säure, beziehungsweise deren Salzen und Aethern in gut charakterisirte und äusserst reaktionsfähige Mononitrosoverbindungen überführen, welche nach mehrfachen Richtungen hin eine gewerbliche Verwerthung in Aussicht stellen. Insbesondere kondensiren sich diese Nitrosokörper mit einer Reihe von primären, sekundären und tertiären aromatischen Aminen zu Gliedern einer neuen Farbstoffklasse.

Als Repräsentanten dieser Klasse beschreiben wir in Nachstehendem zunächst die blauen Farbstoffe, welche durch Kondensation der Nitrosoverbindung des Diäthylmetaamidophenols mit Alphanaphtylamin, beziehungsweise mit dessen Monoäthyl- oder Dimethylderivaten entstehen.

I. Darstellung der Nitrosoverbindungen des Diäthyl- beziehungsweise Dimethylmetaamidophenols.

10 kg . . . . . . Diäthylmetaamidophenol werden in
30 „ . . . . Salzsäure (enthaltend 32 Proc. HCl) gelöst.

In die durch Eintragen von Eisstücken auf 0° abgekühlte Lösung lässt man dann eine gleichfalls abgekühlte Lösung von

4,4 kg . . . . . . Natriumnitrit (von 96 Proc. NO_2Na) in
9,0 Liter . . . . . Wasser langsam einfliessen,

und erhält die Temperatur der Mischung auf 0°. Das sich in gelben Kryställchen abscheidende salzsaure Nitrosodiäthylmetaamidophenol wird abfiltrirt, gepresst und bei Lufttemperatur getrocknet.

Die Nitrosirung des Dimethylmetaamidophenols erfolgt in gleicher Weise unter Anwendung von

5,3 kg . . . . . . Natriumnitrit (96 Proc. NO_2Na) auf je
10,0 „ . . . . Dimethylmetaamidophenol.

Das salzsaure Salz der Nitrosoverbindung scheidet sich bei der Darstellung ebenfalls in gelben bis orangegelben Kryställchen aus.

In Wasser lösen sich die salzsauren Salze beider Nitrosoverbindungen leicht mit gelbrother Farbe.

II. Darstellung der Farbstoffe.

1. Zur Darstellung eines blauen Kondensationsproduktes aus Nitrosodiäthylmetaamidophenol und Alphanaphtylamin erhitzt man eine Mischung von:

10 kg . . . . . . salzsaurem α-Naphtylamin,
40 „ . . . . . . Eisessig und
20 Liter . . . . Wasser

in einem emaillirten Kessel auf 60° C., setzt dann unter beständigem Rühren

10 kg . . . . . . salzsaures Nitrosodiäthylmetaamidophenol

hinzu und steigert die Temperatur auf 100° C.

Nachdem ein Farbenumschlag nach Blau sich vollzogen hat, erwärmt man die Mischung noch weitere drei Stunden auf 100° C., lässt dann die Schmelze auf 30° C. abkühlen und mischt sie mit 25 Liter Wasser. Der ausgeschiedene blaue Farbstoff wird dann filtrirt, mit 100 Liter Wasser ausgekocht, und nach dem Abkühlen der Mischung bis auf 60° C. von Neuem filtrirt, gepresst und bei 50 bis 60° C. getrocknet.

Das so in Form eines grünen, lebhaft bronceglänzenden Krystallpulvers erhaltene salzsaure Salz des Farbstoffs wird wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser zweckmässig in das leichter lösliche und deshalb besser verwendbare Sulfat übergeführt, indem man dasselbe in der achtfachen Gewichtsmenge Schwefelsäure von 66° B. unter beständigem Umrühren und Erwärmen auf 60° C. auflöst und die erkaltete Lösung in ihre sieben- bis achtfache Gewichtsmenge Wasser einträgt. Das Sulfat scheidet sich anfangs harzig aus, wandelt sich aber nach einigen Stunden bei zeitweisem Umrühren in ein krystallinisches Pulver um, das man dann filtrirt, mit Glaubersalzlösung von 10° B. bis zur Entfernung der freien Säure wäscht, presst und trocknet.

Bei Anwendung von freiem Naphtylamin an Stelle seines salzsauren Salzes ist die Farbstoffbildung weniger glatt und reichlich. Statt des Eisessigs lassen sich auch andere Verdünnungsmittel, z. B. mit Salzsäure schwach angesäuertes Wasser, verwenden.

2. Blauer Farbstoff aus Nitrosodiäthylmetaamidophenol und Monoäthyl-α-naphtylamin. In einem emaillirten Kessel werden:

10,0 kg . . . . . . Monoäthyl-α-naphtylamin,
13,3 „ . . . . . . salzsaures Nitrosodiäthylmetaamidophenol,
50,0 „ . . . . . . Eisessig

unter beständigem Umrühren auf 110° C. erwärmt und nach dem Eintritt der tiefblauen Färbung noch eine weitere halbe Stunde auf der angegebenen Temperatur erhalten. Nach dem Erkalten trägt man die Schmelze in 350 Liter heisses Wasser ein, rührt bis zur Lösung, filtrirt und fällt nach Zusatz von 14 kg Chlorzinklösung von 70° B. den Farbstoff mit Kochsalz aus.

Zur Reinigung löst man nochmals in heissem Wasser und fällt mit Chlorzink und Kochsalz.

In trockenem Zustande bildet der Farbstoff ein kupferroth glänzendes, amorphes Pulver, das hinlänglich leicht in Wasser löslich ist, um in dieser Form direkt zum Drucken und Färben verwendet werden zu können.

3. Blauer Farbstoff aus Nitrosodiäthylmetaamidophenol und Dimethyl-α-naphtylamin. Man ersetzt in der vorstehenden Vorschrift die sekundäre Base durch ihre gleiche Gewichtsmenge Dimethyl-α-naphtylamin, und verfährt im Uebrigen, wie daselbst angegeben.

In beiden Fällen können statt der Basen auch ihre salzsauren Salze zur Farbstoffkondensation verwendet werden.

Die auf dem vorstehend beschriebenen Wege erhaltenen blauen Farbstoffe färben, ihrem basischen Charakter zufolge, animalische Faser in neutralem oder schwach angesäuertem Bade direkt in lebhaft blauen Tönen an, und lassen sich auf Baumwolle mittelst Tanninbeizen fixiren. Die Färbungen zeigen eine gewisse Aehnlichkeit mit denen des Methylenblaus, die Farbstoffkombinationen der alkylirten Naphtylamine sind grünstichiger als die des Naphtylamins.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung der Mononitrosoverbindungen des Dimethyl- beziehungsweise Diäthylmetaamidophenols, darin bestehend, dass man je ein Molekül eines der genannten dialkylirten Metaamidophenole mit je einem Molekül eines Alkalinitrits und der zur Freimachung der darin enthaltenen salpetrigen Säure erforderlichen Menge einer stärkeren Mineralsäure (Salzsäure oder Schwefelsäure), beziehungsweise mit freier salpetriger Säure oder Amylnitrit, in bis auf 0° abgekühlter und freie Salzsäure enthaltender Lösung langsam und unter Vermeidung von Temperaturerhöhung vermischt und die so entstandenen Mononitrosoverbindungen durch Krystallisirenlassen, beziehungsweise Aussalzen der Mischung in Form ihrer entsprechenden Hydrochlorate in fester Form abscheidet.

2. Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffs, darin bestehend, dass man eine mit Wasser, beziehungsweise mit Essigsäure, verdünnter Salzsäure, oder Lösungen von Chlorammonium, Chlorcalcium oder Chlorzink verdünnte Mischung oder Lösung, enthaltend das Hydrochlorat der ad 1 genannten Mononitrosoverbindung des Diäthylmetaamidophenols und eine molekulare Gewichtsmenge von salzsaurem Alphanaphtylamin, mit oder ohne Zusatz von freiem α-Naphtylamin auf eine ungefähr 100° C. betragende Temperatur erhitzt, und dann den so entstandenen blauen Farbstoff durch Behandlung der Schmelze mit Wasser in Form seines schwer löslichen Hydrochlorats abscheidet, beziehungsweise durch Auflösen des letzteren in koncentrirter Schwefelsäure und Ausfällen der schwefelsauren Lösung durch Wasser in sein leichter lösliches Sulfat umwandelt.

3. Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe, darin bestehend, dass man eine mit den ad 2 genannten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln bereitete Mischung oder Lösung, enthaltend das Hydrochlorat der ad 1 genannten Mononitrosoverbindung des Diäthylamidometaamidophenols und eine molekulare Gewichtsmenge von freiem oder salzsaurem Monoäthyl- beziehungsweise Dimethylalphanaphtylamin auf eine ungefähr 110° C. betragende Temperatur erhitzt und dann die so entstandenen wasserlöslichen blauen Farbstoffe durch Extrahiren der Schmelze mit Wasser und Aussalzen der wässerigen Farbstofflösungen mit Kochsalz und Chlorzink abscheidet.

c) Thiazine (Thioninfarbstoffe).

Geschichte. Ch. Lauth[1]) entdeckte im Jahre 1876, dass das aus Acetanilid darstellbare p-Phenylendiamin: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]NH_2\\ [4]NH_2\end{matrix}\right.$, in einen blauvioletten schwefelhaltigen Farbstoff verwandelt werden kann, wenn man dasselbe entweder mit der gleichen Menge Schwefel auf 150 bis 180° erhitzt und die dabei entstehende schwefelhaltige Base (Thiophenylendiamin) oxydirt, oder wenn man das salzsaure Salz des p-Phenylendiamins in Gegenwart von Schwefelwasserstoff der Oxydation unterwirft (Lauth'sche Reaktion). Unter den Angaben, welche Lauth machte, ist besonders hervorzuheben, dass man aus den violetten Farbstoffen durch Einwirkung von Jodmethyl neue blaue Farbstoffe erhält, die sich durch eine bedeutend grünere Nüance, als sie das ursprüngliche Produkt hat, auszeichnen.

Aus o-Toluidin und p-Toluidin durch Verwandlung derselben in Diamine und Oxydation der letzteren bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff konnten Farbstoffe erhalten werden, welche ebenfalls eine violette Nüance zeigten.

Das von Lauth entdeckte Violett wurde trotz seiner Schönheit im Grossen nicht dargestellt, weil die Ausbeute an Farbstoff aus dem p-Phenylendiamin zu klein (kaum 20 Proc.) war und es mit dem Methylviolett nicht konkurriren konnte. Aber die von jenem Chemiker entdeckte Reaktion führte in ihrer Anwendung auf ein Derivat des p-Phenylendiamins, nämlich auf das unsymmetrische Dimethyl-p-phenylendiamin oder p-Amidodimethylanilin: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]NH_2\\ [4]N(CH_3)_2\end{matrix}\right.$, zu einem blauen schwefelhaltigen Farbstoff von grosser Schönheit und technischer Anwendbarkeit, dem sogenannten Methylenblau. Dieser Farbstoff wurde 1876 von Caro entdeckt. Das Verfahren zu seiner Darstellung wurde der Badischen Anilin- und Sodafabrik[2]) patentirt und besteht im Wesentlichen darin, dass aus Nitrosodimethylanilin dargestelltes Amidodimethylanilin gemäss der von Lauth entdeckten Reaktion in Gegenwart von Schwefelwasserstoff oxydirt wird. Ersetzt man das Dimethylanilin durch analoge tertiäre Basen, so entstehen ähnliche Farbstoffe. Es verdient hierbei

---

[1]) Compt. rend. (1876) 82, 1441. Im Auszuge Jahresb. für 1876, 1185; Monit. scient. (1876) [3] 6, 833; Bull. soc. chim. 1876, 422; Ber. (1876) 9, 1035; Dingl. pol. J. (1878) 230, 436; Wagner's Jahresb. f. 1878, 1055. — [2]) D. R.-P. Nr. 1886 vom 15. December 1877; Ber. (1878) 11, 1705. Engl. Pat. 3751 vom 9. Oktober 1877.

beiläufig bemerkt zu werden, dass dieses Patent das erste vom deutschen Patentamte ertheilte Farbenpatent war.

Späterhin wurde bei dem deutschen Patentamte eine sehr grosse Anzahl Verfahren angemeldet und patentirt, welche die Darstellung des Methylenblaus und ihm nahe verwandter Farbstoffe, auch des Lauth'schen Violetts, bezwecken. Die meisten dieser Patente beruhen aber auf dem der Badischen Anilin- und Sodafabrik geschützten Verfahren, nämlich auf der Oxydation eines Gemenges von Amidodimethylanilin und Schwefelwasserstoff[1]). Es ist daher nicht wunderbar, dass derartige Patente nur von sehr ephemerer Natur waren und viele derselben bereits wieder erloschen sind. Erst neuerdings sind einige neue Verfahren bekannt geworden, welche sich insofern von der Methode des Patentes Nr. 1886 unterscheiden, als man zur Darstellung des Blaus nicht 2 Mol. Amidodimethylanilin, sondern nur 1 Mol. dieser Base und 1 Mol. Dimethylanilin nöthig hat. (Vergl. D. R.-P. Nr. 38573, 39757, 45839, P. A. B. Nr. 8343, P. A. B. Nr. 8871 und P. A. F. Nr. 3798.)

Der Inhalt der deutschen Patente auf Thioninfarbstoffe ist folgender.

D. R.-P. Nr. **1886** vom 15. December 1877. — Badische Anilin- und Sodafabrik. — Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe aus Dimethylanilin und anderen tertiären aromatischen Monaminen.

Es werden drei Operationen unterschieden: nämlich die Darstellung des Nitrosodimethylanilins, die Reduktion desselben zu Amidodimethylanilin und die Ueberführung des letzteren in den blauen Farbstoff. Obwohl die Darstellung des Nitrosodimethylanilins bereits Bd. I, S. 409 beschrieben ist, soll dieselbe hier nochmals im Zusammenhang mit den anderen Operationen wiederholt werden. Die angegebenen Verhältnisse sind die der Patentschrift.

Man lässt unter fortwährendem Rühren während vier bis fünf Stunden eine Auflösung von

5,7 kg	. . . . . .	Natriumnitrit in
200 Liter	. . . . . .	Wasser in eine kalte Auflösung von
10 kg	. . . . . .	Dimethylanilin,
30 „	. . . . . .	koncentrirter Salzsäure und
200 Liter	. . . . . .	Wasser einlaufen.

Die Mischung färbt sich gelb und enthält Krystalle und Lösung des salzsauren Nitrosodimethylanilins. Statt des reinen Natriumnitrits ist selbstverständlich die äquivalente Menge von freier salpetriger Säure oder anderer Verbindungen derselben anwendbar. Zur Reduktion des Nitrosodimethylanilins zu Amidodimethylanilin kann man sich der üblichen Reduktionsmethoden durch fein vertheilte Metalle, wie z. B. Eisen, Zinn oder Zink, bedienen.

In der Patentschrift wird die Anwendung von Schwefelwasserstoff vorgeschlagen. Zu diesem Zweck wird die, wie vorstehend beschrieben, erhaltene

---

[1]) Vergl. R. Nietzki, Ber. (1884) 17, 223.

Lösung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin in einem geschlossenen, mit mechanischem Rührwerk und Abzugsvorrichtung für den überschüssigen Schwefelwasserstoff versehenen Holzfass mit

500 Liter . . . . Wasser
50 kg . . . . koncentrirter Salzsäure

verdünnt und darauf in dieselbe ein Strom Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, bis die gelbe Farbe der Lösung vollständig verschwunden ist.

Während der Reduktion wird die Flüssigkeit vorübergehend roth, zuletzt farblos und bedeckt sich beim Zutritt von Luft mit einem blauen Schaum. Die Lösung enthält in diesem Stadium salzsaures Amidodimethylanilin und bereits einen Theil des neuen schwefelhaltigen Farbstoffes in Form einer farblosen Verbindung. .

Statt des gasförmigen Schwefelwasserstoffs kann man sich selbstverständlich in derselben Weise des Schwefelnatriums, des Schwefelammoniums oder anderer durch Salzsäure zersetzbarer Schwefelmetalle bedienen, welche man nach und nach der sauren Flüssigkeit zufügt.

Die Bildung des blauen Farbstoffs erfordert den Zusatz eines Oxydationsmittels zu der aus der zweiten Operation erhaltenen und mit Schwefelwasserstoff gesättigten farblosen Reduktionsflüssigkeit. Zu diesem Zweck werden 200 Liter einer Eisenchloridlösung vom specif. Gew. 1,07 oder so viel derselben langsam hinzugesetzt, bis der Geruch des Schwefelwasserstoffs verschwunden und das Oxydationsmittel in schwachem Ueberschuss vorhanden ist. An Stelle des Eisenchlorids kann man sich einer äquivalenten Menge von Kaliumbichromat oder ähnlicher Oxydationsmittel bedienen.

Statt, wie vorstehend angegeben, das Oxydationsmittel auf die schwefelwasserstoffhaltige Lösung des Amidodimethylanilins einwirken zu lassen, kann man auch die Reihe der Operationen umkehren. Man behandelt das Amidodimethylanilin zuerst mit dem Oxydationsmittel und führt dann das entstandene, in stark saurer Lösung farblose und unbeständige Oxydationsprodukt durch den Zusatz von Schwefelwasserstoff in den blauen Farbstoff über. In diesem Falle ist es erforderlich, Oxydation und Schwefelwasserstoffeintritt sehr schnell auf einander folgen zu lassen und den Schwefelwasserstoff nur bis zum leichten Vorwalten desselben zuzuführen. Diese Methode ist deshalb schwieriger ausführbar, als die erstere.

Die Abscheidung des Farbstoffes geschieht in nachstehender Weise. Die Mischung wird mit Kochsalz gesättigt und mit so viel einer wässerigen Chlorzinklösung versetzt, bis der Farbstoff vollständig gefällt erscheint. Dann wird filtrirt und dem auf dem Filter verbleibenden Niederschlage durch successives Behandeln mit Wasser der blaue, leicht lösliche Farbstoff entzogen.

Die filtrirten Lösungen desselben werden von Neuem mit Kochsalz gesättigt und aus denselben durch Zusatz von Chlorzink, Filtriren, Pressen und Trocknen der Farbstoff in Form seiner Chlorzinkverbindung gewonnen.

In dieser Form ist der Farbstoff leicht in Wasser löslich und zur technischen Verwendung geeignet.

Die Darstellung des Amidodimethylanilins kann, wie bekannt, ebenfalls durch Reduktion des Mononitrodimethylanilins stattfinden und ferner bildet sich diese Base, wenn man irgend eine Diazoverbindung in molekularem Verhältniss mit Dimethylanilin zu einer Azoverbindung vereinigt und dann letztere mit reducirenden Agentien behandelt.

Ausser mit dem Dimethylanilin lassen sich nach demselben Verfahren aus Dimethylorthotoluidin, Diäthylanilin, Methyl- und Aethyl-

diphenylamin und analogen tertiären Monaminen blaue Farbstoffe darstellen, welche indessen weder durch Billigkeit, noch durch ihre Färbeeigenschaften einen Vorzug vor dem aus dem Dimethylanilin entstehenden Farbstoffe besitzen.

Die im Vorstehenden angegebenen Mengenverhältnisse liefern ein praktisch befriedigendes Resultat, können indessen innerhalb weiter Grenzen variiren.

Patentanspruch: Das vorstehend beschriebene Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe aus dem Dimethylanilin und anderen tertiären Monaminen durch Ueberführung derselben in ihre Amidosubstitutionsderivate und Behandlung der letzteren mit Schwefelwasserstoff und Oxydationsmitteln in kalten, verdünnten und sauren Lösungen.

D. R.-P. Nr. **12932** vom 14. Juli 1880. — Erloschen. — K. Oehler. — Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Anwendung der Lauth'schen Reaktion[1]).

Inhalt: Aus sekundären aromatischen Aminen werden Amidoderivate dargestellt und letztere der Lauth'schen Reaktion unterworfen. Zur Darstellung der Amidoderivate werden die sekundären Amine mit einer Diazoverbindung kombinirt und dann reducirt oder aus denselben die Nitroverbindung der Nitrosoverbindung dargestellt und letztere reducirt.

D. R.-P. Nr. **13281** vom 13. April 1880. — Dr. W. Majert. — Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe.

Giesst man in eine heisse Lösung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin, $[C_6H_4NO.N(CH_3)_2HCl]$, in Salzsäure eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron in Wasser, so wird letzteres in Chlornatrium und unterschweflige Säure zerlegt; letztere zerlegt sich wiederum in schweflige Säure, welche im Entstehungsmoment durch den Sauerstoff der NO-Gruppe des Nitrosodimethylanilins zu Schwefelsäure oxydirt wird, und Schwefel, welcher an Stelle des Sauerstoffs tritt. Behandelt man jetzt die Flüssigkeit mit irgend einem Oxydationsmittel, am besten Chloranil, so bildet sich der Farbstoff. Die Ausführung im Grossen geschieht derart, dass man in eine Lösung von 1 Mol. salzsaurem Nitrosodimethylanilin in der zwanzigfachen Menge verdünnter Salzsäure eine Lösung von 1 Mol. unterschwefligsaurem Natron giesst, welches in 10 Thln. Wasser gelöst ist. Man erhitzt jetzt allmählich und fügt nach dem Erkalten irgend ein Oxydationsmittel hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich tief blau und wird der gebildete Farbstoff auf bekannte Art abgeschieden.

Statt des Nitrosodimethylanilins können die Nitrosoverbindungen der verschiedenen tertiären Amine, statt des unterschwefligsauren Natrons die tri-, penta- und tetrathionsauren Salze oder die Verbindungen des Schwefels mit Chlor, jedoch nicht mit demselben Vortheil, angewendet werden.

Patentanspruch: Die Bildung blauer Farbstoffe durch Einwirkung von unterschwefliger Säure auf Nitrosoverbindungen tertiärer Amine und durch Oxydation.

---

[1]) Das Verfahren besitzt keinen technischen Werth; vergl. Bernthsen und Goske, Ber. (1887) **20**, 924.

D. R.-P. Nr. 14014 vom 20. Januar 1880. — Erloschen. — W. Conrad. — Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe aus Sulfonsäuren, welche durch Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak auf Nitrosoderivate der tertiären aromatischen Monamine gebildet werden.

Inhalt: Nitrosodimethylanilin wird durch schwefligsaures Ammoniak in die Sulfosäure des Amidodimethylanilins verwandelt.

Zur Darstellung dieser Sulfosäuren werden

10 kg . . . . Nitrosodimethylanilin in
50 „ . . . . Sprit gelöst. In die siedende Lösung lässt man allmählich
50 „ . . . . einer wässerigen Lösung von schwefligsaurem Ammoniak einfliessen [specif. Gewicht 1,24. Gehalt an $(NH_4)_2SO_3$ = circa 38,6 Proc.].

Das Gemisch färbt sich braun und nimmt bei fortgesetztem Kochen saure Reaktion an, welche durch Zusatz von kohlensaurem Ammoniak aufgehoben wird. Die Einwirkung ist nach Verlauf einer Stunde beendet. Der Sprit wird abdestillirt; die zurückbleibende wässerige Lösung enthält neben vielem schwefelsaurem Ammoniak wenig schwefligsaures Ammoniak und das Ammoniaksalz einer Sulfonsäure, welche beim Erhitzen mit Mineralsäuren in schwefelwasserstofffreier wässeriger Lösung in Schwefelsäure und p-Amidodimethylanilin gespalten wird.

Zur Bereitung des blauen Farbstoffs aus der Sulfosäure wird das auf obige Weise erhaltene Ammoniaksalz derselben mit 80 kg Salzsäure versetzt, stark verdünnt, erwärmt, mit 6 kg Schwefelnatrium versetzt und schliesslich mit 26 kg Eisenchlorid behandelt. Der Farbstoff wird mit Chlorzink niedergeschlagen.

D. R.-P. Nr. 14581 vom 3. August 1880. — Erloschen. — Dr. W. Majert. — Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffs.

Inhalt: Lässt man auf Nitrosodimethylanilin in salzsaurer Lösung Sulfokarbonsäure einwirken, so tritt 1 Mol. der letzteren mit 3 Mol. Nitrosodimethylanilin derart in Reaktion, dass der Sauerstoff der Nitrosogruppen mit je einem Atom Schwefel der Sulfokarbonsäure seinen Platz austauscht:

$$3\,C_6H_4(NO)N(CH_3)_2 + CS_3H_2 = 3\,C_6H_4NSN(CH_3)_2 + CO_2 + H_2O.$$

Behandelt man die Lösung des auf diese Weise aus dem Nitrosodimethylanilin entstandenen Produktes, nachdem sie mit Chlorzink und Kochsalz versetzt ist, mit einem Oxydationsmittel, so scheidet sich ein blauer Farbstoff in Flocken ab, während ein rother, schwefelhaltiger Farbstoff in Lösung bleibt. Behandelt man die Lösung des letzteren mit einem Reduktionsmittel, z. B. Zink und Salzsäure, bis zur Entfärbung, so scheidet sich nach erneutem Zufügen eines Oxydationsmittels wieder blauer Farbstoff ab.

Die Bildung des blauen Farbstoffs findet hierbei auch statt nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs, von dem etwas bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure frei wird.

Bei der Ausführung des Verfahrens fügt man zu einer Lösung von 15 Thln. Nitrosodimethylanilin in 40 Thln. Salzsäure und 300 Thln. Wasser unter Umrühren eine zehnprocentige Lösung irgend eines sulfokarbonsauren Salzes so lange hinzu, bis die Flüssigkeit, welche sich vorübergehend rosa färbt, wieder farblos geworden ist. Die farblose Flüssigkeit versetzt man darauf mit 15 Thln. Chlorzink und 100 Thln. Kochsalz und fügt irgend ein leicht Sauerstoff abgebendes Oxydationsmittel hinzu, und zwar so lange, bis die vom entstandenen Niederschlag abfiltrirte rothe Lösung auf Zusatz neuen Oxydationsmittels keine blaue Fällung mehr zeigt.

Die vom blauen Farbstoff getrennte rothe Flüssigkeit wird bis zur Entfärbung mit Zink behandelt und darauf wie vorher oxydirt.

Statt des Nitrosodimethylanilins kann man die Nitrosoverbindung irgend eines tertiären aromatischen Amins oder eines tertiären Orthoamins eines Phenoläthers anwenden. Die Sulfokarbonsäure oder deren Salze kann man durch die Aether der Sulfokarbonsäure ersetzen.

D. R.-P. Nr. **18579** vom 1. Januar 1881. — Erloschen. — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. — Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffs.

Methylorange wird mit überschüssigem Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium reducirt und das entstandene Produkt mit Eisenchlorid oxydirt.

D. R.-P. Nr. **18733** vom 30. Januar 1881 (Zusatz zum Patent Nr. 14014). — Erloschen. — Dr. W. Conrad. — Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe aus Sulfosäuren, welche durch Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak auf Nitrosoderivate der tertiären aromatischen Monamine gebildet werden.

Der im Hauptpatent angegebene Zusatz von Salzsäure und dann von Schwefelnatrium kann auch in umgekehrter Reihenfolge geschehen.

D. R.-P. Nr. **19841** vom 14. Juni 1881. — Erloschen. — Angemeldet von W. Majert, übertragen an J. F. Espenschied in Friedrichsfeld. — Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffs aus Tetramethylparadiamidoazoxybenzol.

Die primären, sekundären und tertiären Diamidoderivate des Azoxybenzols und Azobenzols lassen sich durch schwache Reduktionsmittel, wie Schwefelwasserstoff, schweflige Säure etc., in die entsprechenden Hydrazoverbindungen überführen.

Behandelt man diese bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff mit schwachen Oxydationsmitteln, so bilden sich blaue Farbstoffe.

Am besten eignen sich die entsprechenden Abkömmlinge des Azoxybenzols, weil diese besser und billiger zu beschaffen sind, als die Azoverbindungen.

Nur die Hydrazoverbindungen, bei denen in je einem Benzolmolekül die Stickstoff enthaltenden Gruppen in der Parastellung zu einander stehen, liefern Farbstoffe.

Beispiel: Man löst 10 Thle. Tetramethylparadiamidoazoxybenzol

$$\overset{1.}{(CH_3)_2N}.C_6H_4.\underbrace{\overset{4.}{N}.\overset{4.}{N}}_{O}.C_6H_4.\overset{1.}{N}(CH_3)_2$$

in 80 Thln. Salzsäure und 2000 Thln. Wasser in der Kälte auf und leitet in die rothe Lösung so lange Schwefelwasserstoff, bis die Flüssigkeit entfärbt ist.

Giebt man jetzt in die stark nach Schwefelwasserstoff riechende Flüssigkeit so viel Eisenchloridlösung von 20° B., bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist, so bildet sich ein blauer und ein rother Farbstoff. Durch Zusatz von Chlorzink und Kochsalz wird ersterer gefällt. Man reinigt ihn nach bekannter Art. Er färbt grünstichig blau.

Die Lösung des rothen Farbstoffs wird nach dem Patent Nr. 14581 vom 3. August 1880 mit Zink- und Eisenchlorid behandelt und liefert dann eine weitere Menge von demselben Farbstoff.

Anstatt in die Lösung des Tetramethylparadiamidoazoxybenzols Schwefelwasserstoff einzuleiten, kann man diesen auch in der Lösung selbst durch Eintragen von Schwefelnatrium, Schwefelbaryum, Schwefelcalcium, Schwefeleisen, Schwefelzink etc. erzeugen.

Auch kann man vor dem Sättigen der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff das Tetramethylparadiamidoazoxybenzol vorher durch ein anderes schwaches Reduktionsmittel, wie z. B. schweflige Säure etc., zu Tetramethyldiamidohydrazobenzol reduciren, dann die Lösung desselben mit Schwefelwasserstoff sättigen und oxydiren.

Endlich kann man das Tetramethyldiamidoazoxybenzol in salzsaurer Lösung mit unterschwefliger Säure oder den anderen Thionsäuren behandeln und dann direkt oxydiren.

D. R.-P. Nr. 23278 vom 3. December 1882 ab. — Erloschen. — Lembach und Schleicher. — Verfahren zur Herstellung eines schwefelhaltigen blauen Farbstoffs aus Diäthylanilinazobenzolparasulfosäure.

Inhalt: Der aus Diäthylanilin und p-Diazobenzolsulfosäure entstehende Farbstoff wird mit Zinkstaub und Ammoniak reducirt. Das Reduktionsprodukt liefert mit Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff und dann mit Eisenchlorid behandelt einen blauen Farbstoff.

D. R.-P. Nr. 23291 vom 5. Januar 1883. — Erloschen. — Dr. Otto Mühlhaeuser. — Verfahren zur Herstellung von blauen Farbstoffen.

Inhalt: Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelmetallen auf in koncentrirter Schwefelsäure gelöste Amidoazokörper entstehen geschwefelte Stoffe, die durch Oxydation in wässeriger Lösung in Farbstoffe übergehen. Aus Amidoazobenzol und Amidoazotoluol erhält man violette Farbstoffe, aus der alkylirten Amidoazoverbindung aber blaue Farbstoffe.

Genauer beschrieben werden das sogenannte Toluolblau und Anisolblau. Ersteres entsteht, wenn man die aus Dimethyl-o-toluidin darstellbare Dimethyltoluidin-azo-benzol-p-sulfosäure (32 Thle.) bei der Temperatur des

Wasserbades in 270 Thln. Schwefelsäure von 50° B. löst und 96 Thle. Schwefelzink langsam einrührt. Die farblose Lösung wird mit 1800 Thln. Wasser verdünnt und nach dem Filtriren und Erkalten mit 100 Thln. Eisenchlorid von 20° B. oxydirt. Das Anisolblau entsteht in ganz analoger Weise aus Dimethyl-o-anisol-azobenzol-p-sulfosäure.

D. R.-P. Nr. 23432 vom 5. Februar 1882 ab. — Erloschen. — J. F. Espenschied[1]) in Friedrichsfeld. — Verfahren zur Herstellung einer blauen Farbe.

Inhalt: Behandelt man Nitrosodimethylanilin in saurer Lösung mit ungefähr 5 Thln. Chlorschwefel, so entsteht eine geschwefelte Verbindung. Wird dieselbe mit Zinkstaub oder Eisenfeile etc. reducirt und das Reduktionsprodukt oxydirt, so entsteht ein blauer Farbstoff. Die Beschreibung des Verfahrens lautet folgendermaassen:

Man löst z. B. 5 kg salzsaures Nitrosodimethylanilin in 1000 Liter Wasser, setzt dazu 100 kg Salzsäure vom specif. Gew. 1,17 und lässt bei gewöhnlicher Temperatur unter Umrühren in dünnem Strahl 25 kg Chlorschwefel einfliessen. Die Brühe wird allmählich braun- bis gelbroth. Man lässt sie zwölf Stunden stehen und filtrirt von dem ausgeschiedenen Schwefel ab. Das Filtrat behandelt man mit circa 10 kg Zinkstaub so lange, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Man filtrirt abermals, fügt Eisenchlorid in schwachem Ueberschuss hinzu und fällt aus der blauen Lösung den Farbstoff in der bekannten Weise durch Kochsalz und Chlorzink. Die rothe Mutterlauge reducirt man nochmals mit Zinkstaub bis zur Farblosigkeit, oxydirt mit Eisenchlorid und gewinnt auf diese Weise noch verwerthbare Mengen von Farbstoff.

Anstatt den Chlorschwefel bei gewöhnlicher Temperatur einzutragen, kann man die Flüssigkeit vorher erst auf 50 bis 60° erwärmen. Sie färbt sich dann sehr schnell gelbroth und kann durch Abfiltriren des Schwefels, Behandeln mit Zinkstaub und Oxydiren mit Eisenchlorid sofort weiter verarbeitet werden.

D. R.-P. Nr. 24125 vom 4. Februar 1882 ab. — K. Oehler. — Verfahren zur Darstellung blauer schwefelhaltiger Farbstoffe.

Inhalt: Das Verfahren besteht in der Behandlung der Nitrosoderivate tertiärer aromatischer Amine, und zwar speciell des Nitrosodimethylanilins in Lösung von koncentrirter Schwefelsäure mit Schwefelwasserstoffgas oder mit durch Säuren zersetzbaren Schwefelmetallen. Als solche Körper erwähne ich Schwefelcalcium, Schwefelbaryum, Schwefelzink, Schwefeleisen, sowie die Verbindungen des Schwefeleisens mit Schwefelalkalien. An Stelle des Dimethylanilins können sämmtliche tertiären Amine angewendet werden, die sich in die entsprechenden Nitrosoverbindungen überführen lassen. Als solche Körper erwähne ich Diäthyl- und Aethylmethylanilin.

An Stelle der Schwefelsäure kann auch koncentrirte Phosphorsäure zur Zersetzung der schwefelhaltigen Verbindungen dienen.

---

[1]) Der Verfasser dieses Patentes ist Dr. Wilhelm Majert.

An Stelle des Schwefelwasserstoffgases und der Schwefelmetalle kann ich mich auch der Salze oder der Aether der Sulfokohlensäure oder der Schwefelcyanwasserstoff- oder der Xanthogensäure oder anderer Derivate der Schwefelcyanwasserstoffsäure, wie z. B. verschiedener Schwefelharnstoffe, bedienen, doch bieten diese keinen Vortheil vor jenen.

Alle diese Körper reduciren die in koncentrirter Schwefelsäure gelösten Nitrosoderivate, und es tritt Schwefel in die letzteren ein unter Auftreten charakteristischer Farbenerscheinungen.

Um den gebildeten Farbstoff im reinen Zustande zu gewinnen, ist es zweckmässig, ihn vollständig in die entsprechende Leukoverbindung überzuführen und diese in verdünnter Lösung mit geeigneten Oxydationsmitteln zu behandeln. Unter Umständen gelingt es, bei längerem Digeriren mit den schwefelhaltigen Körpern farblose, zur Oxydation geeignete Flüssigkeiten zu erhalten. In vielen Fällen ist es jedoch zweckmässig, die noch gefärbten Reaktionsprodukte mit Reduktionsmitteln, wie Zinkstaub oder Eisenfeile, bis zur Erzielung farbloser Lösungen zu behandeln. Andererseits können auch schon beim Beginn der Operation Gemische der Reduktionsmittel und der schwefelhaltigen Körper angewendet werden, in welchem Falle ausser den bereits genannten Körpern letzterer Art auch unterschwefligsaure und polythionsaure Salze mit Vortheil zu benutzen sind. In allen Fällen werden die blauen Farbstoffe aus den erhaltenen, farblosen, die entsprechenden Leukobasen enthaltenden Lösungen durch Zusatz von Eisenchlorid oder anderer Oxydationsmittel und Fällung mittelst Chlorzink und Kochsalz dargestellt.

Wesentlich bei meinem Verfahren ist die Anwendung der Nitrosoderivate in einer Lösung von koncentrirter Schwefelsäure.

Beispiel 1. Ein Gewichtstheil der oben erwähnten Nitrosoderivate, z. B. Nitrosodimethylanilin, wird in 30 Thln. Schwefelsäure von 1,4 specif. Gew. gelöst und in die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Masse dunkelgrün gefärbt erscheint.

Bei Zusatz von Zinkstaub färbt sie sich vorübergehend blau und wird schliesslich farblos. Es wird dann, mit Wasser verdünnt, abfiltrirt, die Leukobase mittelst Eisenchlorids oxydirt und der entstandene blaue Farbstoff durch Zusatz von Kochsalz und Chlorzinklösung gefällt und gereinigt.

Beispiel 2. 1 Thl. Nitrosodimethylanilin wird in 30 Thln. Schwefelsäure von 1,4 specif. Gew. gelöst und in die Lösung unter stetem Umrühren Schwefelzink langsam eingetragen. Es ist vortheilhaft, wenn dabei die Temperatur der Mischung 20° nicht übersteigt. Die Masse färbt sich zuerst grün, dann blau und schliesslich wird sie farblos, wenn genügende Mengen Schwefelzink vorhanden sind. 5 Thle. desselben genügen meistens für 1 Thl. Nitrosodimethylanilin. Die weitere Verarbeitung geschieht dann in der oben beschriebenen Weise.

Beispiel 3. 1 Thl. Nitrosodimethylanilin wird in 20 Thln. Schwefelsäure von 1,65 specif. Gew. gelöst, und die mit 1 Thl. Persulfocyansäure versetzte Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, bis sie nicht mehr schäumt und tief blutroth gefärbt erscheint. Die Lösung wird dann mit Wasser verdünnt, mit Zinkstaub reducirt und der blaue Farbstoff in der oben beschriebenen Weise dargestellt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen aus den Nitrosoderivaten des Dimethyl-, des Diäthyl- oder des Aethylmethylanilins durch Behandlung einer Lösung derselben in koncentrirter Schwefel-

säure oder Phosphorsäure mit Schwefelwasserstoffgas oder den oben erwähnten Schwefelmetallen.

D. R.-P. Nr. 25150 vom 29. Mai 1883 ab. — Dr. A. Bernthsen. — Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger Farbstoffe.

Inhalt: Die Erfindung bezweckt die Darstellung von Farbstoffen, die sich von sekundären aromatischen Monaminen, namentlich von Diphenylamin, ableiten und Schwefel als wesentliches Element enthalten.

Speciell ist die Methode zur Darstellung eines violetten Farbstoffs aus Diphenylamin (Lauth's Violett), beziehungsweise dessen Umwandlung in blaue Farbstoffe (Methylenblau) beschrieben.

Das Verfahren besteht aus folgenden Operationen:

1. Darstellung des Thiodiphenylamins;
2. Nitrirung des Thiodiphenylamins;
3. Reduktion des nitrirten Thiodiphenylamins;
4. Oxydation der durch Reduktion des Nitrothiodiphenylamins erhaltenen Leukobase zu dem violetten Farbstoff;
5. Umwandlung des violetten Farbstoffs, beziehungsweise der Leukobase in blaue Farbstoffe durch Einführung von Alkoholradikalen.

Erste Operation. Durch direkten Austausch von Wasserstoff gegen Schwefel lässt sich Diphenylamin mit Leichtigkeit in ein neues schwefelhaltiges Derivat, das Thiodiphenylamin, überführen.

Zu diesem Zweck erhitzt man z. B. zehn Gewichtstheile Diphenylamin mit vier Gewichtstheilen Schwefel am Rückflusskühler auf 250 bis 300° während zwei Stunden oder so lange, bis die Beendigung der Reaktion sich durch das Aufhören der Schwefelwasserstoffentwickelung anzeigt. Die angegebenen Mengenverhältnisse und Temperaturen lassen sich beträchtlich variiren, und namentlich kann der Reaktionsverlauf durch Erhitzen der Mischung bis zum Sieden beschleunigt werden. Zur Reinigung des so erhaltenen rohen Thiodiphenylamins wird dasselbe zweckmässig der Destillation unterworfen und das hellgelbe krystallinisch erstarrte Destillat wird dann mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Thiodiphenylamin ist ein gelblichweisser krystallisirter Körper, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, wenig löslich in Ligroïn, und fast unlöslich in Wasser. Er ist ausgezeichnet durch seine Fähigkeit, mittelst der üblichen Nitrirungs- und Amidirungsverfahren direkt in die Leukobase eines violetten, schwefelhaltigen Farbstoffs überzugehen.

Zweite Operation. 1 Thl. gepulvertes Thiodiphenylamin wird unter Abkühlung und beständigem Umrühren in kleinen Portionen in 5 Thle. Salpetersäure von 40° B. eingetragen. Die Nitrirung erfolgt sofort. Die erhaltene breiartige Mischung wird dann in viel kaltes Wasser eingetragen und der sich als hellgelbes Pulver ausscheidende Nitrokörper filtrirt und gewaschen. Derselbe ist schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter löslich in Eisessig. Statt freier Salpetersäure lassen sich auch die bekannten Nitrirungsgemische anwenden.

Dritte Operation. Zur Reduktion des wie vorstehend erhaltenen nitrirten Thiodiphenylamins eignen sich die üblichen Reduktionsmittel, z. B.

Zinnchlorür, Eisen, Zinn oder Zink und Salzsäure etc. Unter Anwendung von Zinn und Salzsäure verläuft die Reduktion in der Wärme sehr schnell, der Nitrokörper löst sich auf, und es entsteht eine farblose Lösung, aus welcher nach der Entfernung des Zinns durch Schwefelwasserstoff, beziehungsweise Zink durch Eindampfen das salzsaure Salz der Leukobase, beziehungsweise eine Chlorzinkdoppelverbindung desselben erhalten wird. Die Leukoverbindung ist dadurch charakterisirt, dass sie beim Uebersättigen mit Ammoniak sowie in Berührung mit irgend einem Oxydationsmittel sich sofort in den violetten Farbstoff umwandelt.

Vierte Operation. Zur Oxydation des aus der dritten Operation erhaltenen Reduktionsproduktes kann man zweckmässig direkt die mittelst Zink entzinnte farblose Lösung anwenden. Auf Zusatz von Eisenchlorid bis zum schwachen Vorwalten desselben entsteht sofort eine intensiv violette Fällung des schwefelhaltigen Farbstoffs, die, wenn nöthig, durch Zusatz von Kochsalz vervollständigt werden kann. Nach dem Abfiltriren des Niederschlages kann derselbe durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser weiter gereinigt werden; auch erhält man den Farbstoff völlig rein und in Gestalt feiner Krystallnadeln, wenn man seine koncentrirte wässerige Lösung durch Zusatz von Salzsäure fällt.

Im trockenen Zustande ist der Farbstoff ein metallisch glänzendes, grünes Krystallpulver, löslich in koncentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche bei steigendem Wasserzusatz zuerst in ein reines Blau und dann in Violett übergeht. Die durch Alkalien in Freiheit gesetzte Farbstoffbase ist roth und in Aether mit gelbrother Farbe löslich. Beim trockenen Erhitzen wird der Farbstoff unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Seine wässerige Lösung ist intensiv violett gefärbt und wird durch Reduktionsmittel, wie Zinkstaub oder Zinn und Salzsäure, Hydrosulfitlösung etc., schnell entfärbt; Oxydationsmittel stellen die violette Farbe wieder her. Der Farbstoff fixirt sich direkt auf animalischer Faser und eignet sich besonders zum Färben von animalisirter oder tannirter Baumwolle.

Fünfte Operation. Durch den Eintritt von Alkoholradikalen in das Farbstoffmolekül entstehen Farbstoffe von violettblauer bis blaugrüner Nüance; dieselben lassen sich sowohl aus dem violetten Farbstoff wie aus dessen Leukobase in der üblichen Weise durch die Brom-, Chlor- und Jodverbindungen von Methyl, Aethyl, Amyl und Benzyl darstellen. Die aus der Leukobase entstehenden alkylirten Leukoverbindungen gehen durch Oxydation schnell in die entsprechenden Farbstoffe über.

Zur Darstellung eines blauen, methylirten Derivates verfährt man z. B. in der Weise, dass man vier Gewichtstheile des violetten Farbstoffs mit einer Auflösung von drei Gewichtstheilen Natronhydrat in zwölf Gewichtstheilen Methylalkohol und mit sechs Gewichtstheilen Jodmethyl in einem Autoklaven während acht bis zehn Stunden auf 110 bis 120° erhitzt. Nach dem Abtreiben der flüchtigen Produkte wird die Farbstoffbase von den Natronsalzen getrennt, durch verdünnte Salzsäure in ihr Chlorhydrat umgewandelt und letzteres durch Auflösen in Wasser und Fällen mit Kochsalz und Chlorzink in einer verwendbaren Form abgeschieden.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung des Thiodiphenylamins durch Erhitzen des Diphenylamins mit Schwefel.

2. Verfahren zur Darstellung eines violetten, schwefelhaltigen Farbstoffs durch Nitriren des Thiodiphenylamins, Reduciren der so erhaltenen Nitroverbindung und Oxydiren der entstandenen Leukoverbindung.

3. Verfahren zur Darstellung von alkylirten Derivaten des violetten Farbstoffs durch Behandlung desselben, beziehungsweise seiner unter 2. genannten Leukoverbindung mit den Brom-, Chlor- und Jodverbindungen von Methyl, Aethyl, Amyl und Benzyl, beziehungsweise mit darauf folgender Oxydation der entstandenen alkylirten Leukoverbindungen.

D. R.-P. Nr. 25828 vom 28. Juni 1883. — Erloschen. — Dr. Richard Möhlau. — Verfahren zur Darstellung orangerother Farbstoffe und zur Umwandlung derselben in blaue schwefelhaltige Farbstoffe.

Inhalt: Wird ein Gemenge von 14 Thln. salzsaurem Nitrosodimethylanilin, 8,5 Thln. Dimethylanilin und 45 Thln. Salzsäure gekocht, so entsteht ein orangerother Farbstoff, der als Rubifuscin bezeichnet wird. Wie das Nitrosodimethylanilin und das Dimethylanilin verhalten sich die Nitrosoderivate anderer tertiärer aromatischer Amine und die anderen tertiären Amine.

Durch Reduktion des Rubifuscins und Behandeln des Reduktionsproduktes mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid entsteht ein blauer Farbstoff.

D. R.-P. Nr. 27277 vom 25. Oktober 1883. — Erloschen. — Dr. Wilh. Majert. — Neuerungen in der Fabrikation von Farbstoffen nach der Lauth'schen Reaktion unter Benutzung des durch Patent Nr. 1886 geschützten Verfahrens.

Inhalt: Bei der Darstellung des Lauth'schen Violetts findet noch die Bildung eines höher geschwefelten rothen Farbstoffs statt, ausserdem wird der grösste Theil des Schwefelwasserstoffs zu Schwefel und Wasser oxydirt. Um letzteres zu vermeiden, muss man in sehr grosser Verdünnung arbeiten, damit die Flüssigkeit einen genügend grossen Ueberschuss an Schwefelwasserstoff enthalten kann. Man erhält die beste Ausbeute an Violett, wenn man auf 1 Thl. p-Phenylendiamin 200 Thle. des mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösungsmittels von 15° C. anwendet, während die Theorie nur 33 Thle. verlangt. Andererseits steigt die Farbstoffausbeute mit der Acidität der schwefelwasserstoffhaltigen Lösung. In Folge der grossen Flüssigkeitsmenge steht aber die Ausbeute in keinem Verhältniss zu dem Kostenaufwand, welchen die Anwendung einer ein gewisses Maass überschreitenden Menge Säure verursacht.

Diese Uebelstände werden vermieden, wenn man in sauren koncentrirten Lösungen bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff unter bedeutendem Druck oxydirt. Dasselbe Verfahren lässt sich auch bei der Darstellung von Methylenblau anwenden.

D. R.-P. Nr. 28529 vom 16. Februar 1884 ab. — Erloschen. — Ewer und Pick. — Verfahren zur Darstellung violetter bis blauer schwefelhaltiger Farbstoffe aus den Paranitroverbindungen aromatischer Amine.

Inhalt: Erhitzt man 1 Mol. p-Nitranilin, p-Nitroäthylanilin oder p-Nitrodimethylanilin mit 1 Mol. Schwefel auf 230 bis 250°, so bildet sich unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwickelung das entsprechende Thio-

derivat, welches durch Reduktion in das Thioamin übergeht. Je nachdem letzteres aus einem primären, sekundären oder tertiären p-Nitramin entstanden ist, entsteht aus demselben durch Oxydation ein violetter, blauer oder grünblauer Farbstoff.

Wie die Abkömmlinge des Anilins verhalten sich auch die Abkömmlinge des o-Toluidins, o-Amidoanisols und o-Amidophenetols.

Durch Einführung von Alkylgruppen in die primäre oder sekundäre Amidogruppe des Thioparanitramins entstehen die korrespondirenden sekundären oder tertiären Amine.

D. R.-P. Nr. 31852 vom 1. Juli 1884. — Ewer und Pick. — Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger Farbstoffe vermittelst Elektrolyse.

Unserem Verfahren liegen folgende Beobachtungen zu Grunde. Taucht man zwei Platinplatten, welche die zwei Pole eines elektrischen Stromes bilden, in eine Schwefelwasserstoff enthaltende Lösung von Paramidodimethylanilin in verdünnter Schwefelsäure, so bemerkt man an der Kathode alsbald eine lebhafte Wasserstoffentwickelung, während die Flüssigkeit um das positive Polblech (Anode) sich bläut. Die Blaufärbung verschwindet indess bald wieder und das vorher blanke positive Polblech bedeckt sich mit einem grauen Anfluge. Wischt man vermittelst eines Pinsels oder dergleichen das Blech blank, so tritt sofort wieder Blaufärbung ein, um jedoch bald wieder zu verschwinden. Sorgt man durch beständiges Bestreichen vermittelst eines Pinsels dafür, dass das Blech blank bleibt, so tritt bald ein Punkt ein, an welchem unter beständiger Wasserstoffentwickelung an der Kathode sämmtlicher Schwefelwasserstoff der Flüssigkeit verschwunden ist, während letztere sich blau zu färben beginnt. Die Flüssigkeit enthält jetzt hauptsächlich Methylenweiss in Lösung. War eine unzureichende Menge Schwefelwasserstoff vorhanden, so hat sich neben Methylenweiss noch die Leukoverbindung des Dimethylanilingrüns, das Tetramethyldiamidodiphenylamin, gebildet; eine Leukoverbindung des Methylenroths tritt nicht auf. Setzt man die Elektrolyse weiter fort, so färbt sich die Flüssigkeit immer tiefer blau, bis schliesslich eine Zunahme der Blaufärbung nicht mehr eintritt.

An Stelle des Schwefelwasserstoffs lassen sich Rhodanwasserstoff, Wasserstoffpersulfid, Sulfokohlensäure, Schwefelharnstoff, Senföle, überhaupt sämmtliche Schwefelverbindungen anwenden, welche bei der Elektrolyse am positiven Polblech Schwefel abscheiden. In gleicher Weise behandelt, geben sämmtliche Paramidoderivate primärer, sekundärer und tertiärer aromatischer Amine violette bis grünblaue schwefelhaltige Farbstoffe, von welchen die aus Paramidodiphenylamin etc. in Wasser unlöslich sind. Nicht allein die Amidoderivate der aromatischen Amine liefern bei der Elektrolyse unter den angeführten Umständen schwefelhaltige blaue oder violette Farbstoffe, sondern auch die Leukoverbindungen der Körper, welche zur Dimethylanilingrüngruppe gehören, sowie das Hydrazodimethylanilin etc.

Zur Anwendung des Verfahrens in der Praxis verfahren wir z. B. folgendermaassen unter Anwendung von Paramidodimethylanilin und Schwefelnatrium als Schwefel liefernde Substanz.

In einem am besten mit Lack überzogenen hölzernen Bottich befindet sich eine isolirte, hölzerne, drehbare Welle. Diese Welle trägt drei zum Durcheinanderrühren der Flüssigkeit dienende Flügel von Holz; ausser diesen

befinden sich an der Welle noch zwei nach derselben Richtung über einander stehende Flügel, welche an den einander zugekehrten Seiten nach Art einer Bürste mit Haaren besetzt sind. Ausserdem befinden sich in dem Bottich einander gegenüber zwei mit Platin überzogene, horizontale Kupferplatten geeignet befestigt, welche bis beinahe an die Welle heranreichen und so angeordnet sind, dass beim Rotiren der Welle die Bürsten die Platten an beiden Seiten bestreichen und auf diese Weise alle festen Ablagerungen beständig von den Platten entfernen.

Die Platten bilden die Elektroden eines von einer elektrodynamischen Maschine gelieferten Stromes. Wendet man eine Maschine mit Wechselstrom an, so dient jede Platte selbstverständlich abwechselnd als Anode und Kathode. In den Bottich füllt man eine Lösung von 1 Thl. Amidodimethylanilin in 40 Thln. Wasser und 4 Thln. Schwefelsäure von 66° B., lässt langsam eine Lösung von Natriumsulfid in Wasser derart einfliessen, dass, während jetzt Rührwerk und elektrodynamische Maschine in Thätigkeit sind, die Flüssigkeit, ohne dass wesentlich Schwefelwasserstoff entweicht, doch möglichst mit demselben gesättigt bleibt. Von Zeit zu Zeit entnimmt man der Flüssigkeit Proben; zeigt es sich, dass diese kein Amidodimethylanilin und nur sehr wenig Leukodimethylanilingrün (Tetramethyldiamidodiphenylamin) ausser Methylenweiss enthalten, so stellt man den Zufluss der Natriumsulfidlösung ab und leitet, ohne den elektrischen Strom auszuschalten, einen kräftigen Luftstrom zur Entfernung des jetzt überschüssigen, in der Flüssigkeit gelösten Schwefelwasserstoffs durch die Flüssigkeit. Wenn die jetzt bald eintretende Blaufärbung nicht mehr an Intensität zunimmt, stellt man den elektrischen Strom und die Luft ab.

Aus der Farbstofflösung wird der Farbstoff auf gebräuchliche Art und Weise hergestellt. An Stelle der platinirten Kupferplatten kann man selbstverständlich beliebige andere Elektroden, z. B. von Silber, Blei, Kohle etc., anwenden. In salzsaurer Lösung wird das gebildete Methylenweiss, beziehungsweise Methylenblau durch gleichzeitig entstehendes Chlor, Chlorsäure und Ueberchlorsäure zum grössten Theil zerstört. Die Elektrolyse kann unter den verschiedensten Modifikationen, sei es bezüglich der Koncentration der Lösung, sei es bezüglich der angewendeten Apparate oder der technischen Handhabung, ausgeführt werden, ohne dass hierdurch das Wesentliche unseres Verfahrens der elektrolytischen Darstellung schwefelhaltiger Farbstoffe geändert wird.

Man kann z. B. sehr praktisch auch in folgender Art verfahren: Die Flüssigkeit in einem passenden Gefäss *A* steht mit der in einem zweiten Gefäss *B* durch einen Heber, ein Verbindungsrohr, eine poröse Thonwand, eine Holzwand, durch Pergamentpapier etc. in leitender Kommunikation. In *A* befindet sich eine Anode und die Lösung des Diamins, während das Gefäss *B* verdünnte Schwefelsäure oder eine Lösung von Nitrosodimethylanilin in verdünnter Schwefelsäure enthält. Während in *A* Methylenblau entsteht, wird in *B* Nitrosodimethylanilin reducirt. Bei der nächsten Operation wird dann in *B* selbstverständlich durch die dann zur Anode gewordene Kathode Methylenblau erzeugt.

Patentanspruch: Darstellung schwefelhaltiger Farbstoffe oder deren Leukoverbindungen durch Elektrolyse von Paramidoderivaten primärer, sekundärer und tertiärer aromatischer Amine, der Hydrazoverbindungen, welche bei der Reduktion solche Paramidoderivate liefern, oder der Leukoverbindungen von Farbstoffen der Klasse des Dimethylanilingrüns in saurer

Lösung bei Gegenwart solcher schwefelhaltigen Verbindungen, welche bei der Elektrolyse an der Anode in saurer Lösung Schwefel abscheiden.

D. R.-P. Nr. 34472 vom 5. April 1885. Erloschen. — Isaac Boas Boasson in Lyon. — Verfahren zur Herstellung von violetten und blauen schwefelhaltigen Farbstoffen aus Paraphenylendiamin und seinen Homologen.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung blauer und violetter Farbstoffe durch Oxydation derjenigen Thionbasen, welche durch im Autoklav vorgenommenes Zusammenschmelzen von Schwefel und Paraphenylendiamin oder jedem anderen ähnlichen Diamin entstehen.

Das Paraphenylendiamin und die anderen gleichartigen Diamine, welche ich anwende, werden durch Reduktion des Amidoazobenzols:

$$(C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . NH_2),$$

und seiner Homologen, wie Orthoamidoazotoluol, Paraamidoazotoluol, Amidoazoxylol, Amidoazonaphtalin etc., in einem Medium von Anilin erhalten.

Als Beispiel soll in Folgendem die Herstellung eines blauen Farbstoffs beschrieben werden, welcher durch Oxydation des Thioparaphenylendiamins erhalten wird.

Man erhitzt das auf bekannte Weise hergestellte Amidoazobenzol, in Anilin gelöst, auf 45° C., lässt durch das Gemenge unter Umrühren einen Strom von Schwefelwasserstoffgas gehen und stellt die Operation ein, sobald eine mit angesäuertem Wasser verdünnte Probe nicht mehr gelb wird. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$\underset{\text{(Amidoazobenzol)}}{C_6H_5.N = N.C_6H_4.NH_2} + 2H_2S = C_6H_5NH_2 + \underset{\text{(Paraphenylendiamin)}}{C_6H_4(NH_2)_2} + 2S$$

Man lässt die Masse abkühlen, wobei das Paraphenylendiamin herauskrystallisirt, filtrirt und presst aus. Hierauf löst man die Krystalle in kochendem Wasser und filtrirt, um den Schwefel abzuscheiden.

Um das Paraphenylendiamin von Anilin zu trennen, macht man die Flüssigkeit durch kaustisches Natron alkalisch und entfernt das Anilin durch Wasserdampf.

Das Paraphenylendiamin bleibt in der Lösung zurück und krystallisirt durch Abkühlung in schönen Krystallen heraus. Man reinigt es durch Destillation.

Das so erhaltene Paraphenylendiamin wird mit Schwefel im Autoklav vier Stunden hindurch auf 160 bis 170° C. erhitzt. Es entsteht auf diese Weise die Thionbase des Diamins (2 Mol. Schwefel verbinden sich mit 3 Mol. Paraphenylendiamin); es bildet sich während der Reaktion Schwefelammonium, welches beim Oeffnen des Autoklaven entweicht.

Die Thionbase bildet sich nach folgender Reaktion:

$$3\,C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right. + 2S = C_6H_5N\left\langle\begin{matrix}C_6H_3\left\langle\begin{matrix}NH_2\\ \\S\end{matrix}\right.\\ C_6H_2\left\langle\begin{matrix}\\NH_2\\NH_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. + (NH_4)_2S$$

Die auf diese Weise hergestellte Thionbase ist viel weniger an der Luft empfindlich als z. B. die von Lauth hergestellte; sie kann lange Zeit an der Luft in wässeriger Lösung aufbewahrt werden, ohne sich zu färben.

Die Thionbase wird nunmehr in der ungefähr fünfzigfachen Menge ihres Gewichtes Wasser und der vierfachen ihres Gewichtes Salzsäure aufgelöst. Die salzsaure Lösung der Thionbase wird filtrirt, man lässt dieselbe abkühlen und oxydirt sie mit Eisenchlorid, zweifach chromsaurem Kali oder irgend einem anderen Oxydationsmittel so lange, als eine mit Salz gefällte und filtrirte Probe noch blau wird. Bei dieser Oxydation entsteht ein intensiv blauer Farbstoff, welchen man mit Kochsalz fällt, sodann filtrirt und hierauf auspresst. Dann löst man den Farbstoff in kochendem Wasser auf, filtrirt von Neuem und fällt wieder. Der erhaltene Farbstoff färbt vegetabilische und animalische Fasern bei Gegenwart gewisser Beizen in indigoblauer Nüance.

Wenn ich die Diamine anwende, welche durch Reduktion der Homologen des Amidoazobenzols, wie Orthoamidoazotoluol, Paraamidoazotoluol, Amidoazoxylol, Amidoazonaphtalin etc. entstehen, erhalte ich nach demselben Verfahren blaue und violette Farbstoffe, ähnlich denjenigen, deren Herstellung ich soeben beschrieben habe.

D. R.-P. Nr. 38573 vom 25. December 1885. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning. — Verfahren zur Herstellung blauer schwefelhaltiger Farbstoffe.

Durch gemeinschaftliche Oxydation von aromatischen Diaminen und aromatischen Monaminen werden bekanntlich (Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft 1880, S. 207; 1883, S. 464 und 864) Farbstoffe erhalten, welche gegen Einwirkung von Licht und Luft wenig beständig sind und deswegen keine ausgedehnte praktische Verwendung gefunden haben. Lässt man dagegen die gemeinschaftliche Oxydation von Monaminen und unsymmetrisch dialkylirten Paradiaminen $\left(\text{wie z. B. } C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\NH_2\end{cases}\right)$ sich vollziehen in Gegenwart von unterschwefligsaurem Natron, beziehungsweise unterschwefliger Säure, so werden blaue schwefelhaltige Farbstoffe gebildet, welche sich durch Lichtechtheit auszeichnen. Dieselben Farbstoffe entstehen auch, wenn man die durch gemeinschaftliche Oxydation unsymmetrisch dialkylirter Paradiamine und Monamine entstehenden Farbstoffe oder deren Leukoverbindungen mit unterschwefligsaurem Natron beziehungsweise unterschwefliger Säure und einem Oxydationsmittel behandelt.

An Stelle von unterschwefligsauren Salzen können auch Salze der anderen Polythionsäuren benutzt werden.

Beispiel 1. 12 kg Dimethylanilin werden in 40 Liter Wasser und 65 kg Salzsäure (koncentrirte) gelöst, und es wird diese Lösung dann zunächst versetzt mit 7,1 kg Natriumnitrit, darauf mit ca. 20 kg Zink. Es empfiehlt sich, von dem Zink so viel anzuwenden, dass alle freie Salzsäure verbraucht wird; man erkennt dies daran, dass eine Probe auf weiteren Zusatz von Zink nicht mehr Wasserstoff entwickelt. Die so erhaltene Lösung, welche neben Chlorzink das salzsaure Salz des Dimethylparaphenylendiamins $C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\NH_2\end{cases}$ enthält, wird mit Wasser auf etwa 500 Liter verdünnt und darauf mit 13 kg salzsaurem Anilin und 25 kg unterschwefligsaurem Natron versetzt. Dann lässt man eine gesättigte Lösung von 12,5 kg Kaliumdichromat (oder die entsprechende Menge eines anderen Oxydationsmittels) zufliessen. Nachdem man etwa zwei Stunden lang gekocht hat, setzt man so viel Schwefelsäure (ca. 50 kg) zu, dass das Chromoxyd und die Alkalien dadurch gebunden werden, und erhitzt noch so lange, bis die entstehende schweflige

Säure verjagt ist. Hierbei wird der gebildete Chromlack zersetzt, und die Lösung enthält jetzt reichliche Mengen der Leukoverbindung des Farbstoffs. Um diese Leukoverbindung zu oxydiren, fügt man so viel eines geeigneten Oxydationsmittels, am besten ca. 7,5 kg neutrales chromsaures Natron zu, bis eine mit Kochsalz versetzte und filtrirte Probe auf weiteren Zusatz des Oxydationsmittels keine blaue Färbung, beziehungsweise Fällung mehr erzeugt. Der entstandene Farbstoff wird als Chlorzinkdoppelverbindung aus der Lösung mit Kochsalz gefällt. Er bildet ein in Wasser lösliches blaues Pulver und erzeugt auf der Textilfaser eine röthlichblaue Nüance.

Beispiel 2. 12 kg Dimethylanilin werden in verdünnter Salzsäure (40 Liter Wasser und 65 kg koncentrirter Salzsäure) gelöst, durch Zusatz von Natriumnitrit (7,1 kg) und nachheriges Versetzen mit Zink in Dimethylparaphenylendiamin übergeführt. Von dem Zink wird zweckmässig so viel angewendet, dass freie Salzsäure nicht mehr vorhanden ist. Die so erhaltene Lösung wird mit Wasser auf ca. 500 Liter verdünnt und dann mit 16 kg salzsaurem Dimethylanilin und mit 50 kg unterschwefligsaurem Natron versetzt. Darauf oxydirt man durch Zusatz einer Lösung von 25 kg Kaliumdichromat, kocht etwa zwei Stunden lang, versetzt mit ca. 53 kg Schwefelsäure und verjagt die schweflige Säure durch weiteres Kochen. Die in der Lösung vorhandene Leukoverbindung wird dann durch Zusatz eines Oxydationsmittels, am besten durch Zusatz von 8 kg neutralem chromsauren Natron in den Farbstoff übergeführt und dieser schliesslich mit Kochsalz als dunkelblaues Pulver abgeschieden. Er erzeugt auf der Textilfaser eine grünlichblaue Nüance.

Beispiel 3. Es werden 4 kg Dimethylphenylengrün durch Versetzen der wässerigen Lösung mit Zinkstaub in die Leukoverbindung übergeführt, und es wird dann die auf etwa 100 Liter verdünnte wässerige Lösung derselben mit 5 kg unterschwefligsaurem Natron und 2,5 kg Kaliumdichromat versetzt. Die Flüssigkeit wird darauf gekocht, mit verdünnter Schwefelsäure (8,5 kg H_2SO_4) versetzt und zur Entfernung der schwefligen Säure wieder gekocht. Schliesslich wird die gebildete Leukoverbindung durch die nöthige Menge von Chromat (oder einem anderen Oxydationsmittel) in den Farbstoff übergeführt und dieser ausgesalzen; er ist identisch mit dem nach Beispiel 2 dargestellten.

Bei der Darstellung dieser Farbstoffe benutze ich von Diaminen die unsymmetrisch dialkylirten Paradiamine, z. B. Dimethylparaphenylendiamin $C_6H_4 \begin{cases} [1] N(CH_3)_2 \\ [4] NH_2 \end{cases}$, Diäthylparaphenylendiamin, Methyläthylparaphenylendiamin u. s. w. und von Monaminen Anilin, Orthotoluidin und deren sekundäre oder tertiäre Alkylderivate.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffs, darin bestehend, dass man zu der Lösung von salzsaurem Dimethylparaphenylendiamin (wie man sie erhält durch Lösen von Dimethylanilin in verdünnter Salzsäure, Versetzen mit Natriumnitrit und Reduktion der gebildeten Nitrosoverbindung mittelst Zinks), salzsaures Dimethylanilin und unterschwefligsaures Natron zufügt, nach Zusatz von Kaliumdichromat eine Zeit lang kocht, mit Schwefelsäure versetzt, wieder kocht zur Entfernung von schwefliger Säure, die gebildete Leukobase dann durch Chromat oxydirt und den Farbstoff mit Kochsalz aussalzt.

2. Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffs, darin bestehend, dass man eine wässerige Lösung von Dimethylphenylengrün mit Zinkstaub

versetzt, die so erhaltene Lösung der Leukobase successive mit unterschwefligsaurem Natron und Kaliumdichromat versetzt, dann kocht, Schwefelsäure zufügt, wieder kocht, die gebildete Leukobase mit Chromat oxydirt und den Farbstoff aussalzt.

3. Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe, darin bestehend, dass man bei dem im Patentanspruch 1 charakterisirten Verfahren das Dimethylparaphenylendiamin ersetzt durch die Paraamidoderivate des Methyläthylanilins, Diäthylanilins, Dimethylorthotoluidins, Methyläthylorthotoluidins und Diäthylorthotoluidins, ferner an Stelle von salzsaurem Dimethylanilin die salzsauren Salze von Anilin, Orthotoluidin oder deren Methyl- oder Aethylderivate verwendet.

4. Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe, darin bestehend, dass man in dem im Patentanspruch 2 charakterisirten Verfahren das Dimethylphenylengrün ersetzt durch die beiden analog konstruirten Verbindungen, welche bei gemeinschaftlicher Oxydation von Diäthylanilin und Diäthylparaphenylendiamin einerseits und von Diäthylanilin und Dimethylparaphenylendiamin (oder Dimethylanilin und Diäthylparaphenylendiamin) andererseits entstehen.

D. R.-P. Nr. 38979 vom 4. Juli 1886. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning. — Verfahren zur Darstellung grüner Farbstoffe aus Methylenblau oder Aethylenblau.

Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf eine saure Lösung von Methylenblau oder Aethylenblau werden grüne Farbstoffe gebildet. Wir geben im Nachfolgenden ein Beispiel, wie man behufs Umwandlung von Methylenblau in den entsprechenden grünen Farbstoff verfahren kann.

1 Thl. Methylenblau wird in 100 Thln. Wasser gelöst und diese Lösung mit 10 Thln. Schwefelsäure angesäuert. Zu der kalten sauren Lösung des Methylenblaus fügt man allmählich eine Lösung von 0,8 Thln. Natriumnitrit. Die Umwandlung des Methylenblaus in den grünen Farbstoff erfolgt langsam und ist erst nach mehreren Tagen beendigt. Sobald die Lösung eine rein grüne Farbe angenommen hat, fällt man den Farbstoff mittelst Kochsalzes aus, filtrirt und reinigt ihn durch Umlösen. Er bildet ein dunkelbraunes Pulver, löst sich leicht in Wasser mit blaugrüner Farbe, und verhält sich gegen die Faser in ganz analoger Weise wie Methylenblau. Seide oder mit Tannin gebeizte Baumwolle wird dadurch blaugrün gefärbt; auf Wolle zieht der Farbstoff nicht. Beim Zeugdruck wird der Farbstoff in analoger Weise wie Methylenblau verwendet.

Bei der Darstellung dieses Farbstoffs kann die Reaktion beschleunigt werden durch Erwärmen; aber es ist dies nicht vortheilhaft, weil dadurch die Ausbeute verringert wird. Ebenso vollendet sich die Reaktion rascher, wenn man noch Salpetersäure zufügt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung grüner Farbstoffe, darin bestehend, dass man eine saure Lösung von Methylenblau oder Aethylenblau mit einer Lösung von Natriumnitrit (eventuell auch noch mit Salpetersäure) versetzt und den gebildeten grünen Farbstoff nach einiger Zeit durch Zusatz von Kochsalz ausfällt.

D. R.-P. Nr. 39757 vom 8. Juni 1886. (Zusatz zum Patent Nr. 38573.) — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brü-

ning. — Neuerung bei dem Verfahren zur Darstellung blauer schwefelhaltiger Farbstoffe.

In dem Hauptpatente wurde gezeigt, dass man blaue schwefelhaltige Farbstoffe erhält, wenn man die gemeinschaftliche Oxydation von aromatischen Monaminen und unsymmetrisch dialkylirten Paradiaminen, wie z. B. $C_6H_4\left\{\begin{matrix}N(CH_3)_2\\NH_2\end{matrix}\right.$, sich vollziehen lässt in Gegenwart von unterschwefligsaurem Natron, beziehungsweise unterschwefliger Säure. Bei diesem Verfahren werden zunächst intermediäre Produkte gebildet, aus denen schliesslich durch weitere Oxydation die Farbstoffe selbst hervorgehen. Bei weiterer Untersuchung hat sich nun gezeigt, dass man bei der ersten Phase der Reaktion auch die Paranitrosoderivate der tertiären Amine als oxydirende Agentien benutzen kann; man braucht dann zur Vollendung der Reaktion entsprechend weniger Chromsäure. Wenn man z. B. die Reaktion sich zwischen Dimethylanilin, Nitrosodimethylanilin und unterschwefliger Säure vollziehen lässt, so erhält man ein Produkt, aus welchem man durch weitere Oxydation (mit Chromsäure) einen blauen schwefelhaltigen Farbstoff gewinnt. Man verfährt zweckmässig in folgender Weise: 12 kg Dimethylanilin werden in ca. 35 bis 40 kg koncentrirter Salzsäure gelöst und mit 7,2 kg Natriumnitrit nitrosirt. Das nach einigem Stehen abgeschiedene salzsaure Nitrosodimethylanilin wird abgepresst und in 2000 Liter Wasser gelöst. In diese Lösung giebt man 12 kg Dimethylanilin als salzsaures Salz, 54 kg Chlorzink und 25 kg unterschwefligsaures Natron, worauf eine Stunde lang bis ca. 90° erhitzt wird. Dann giebt man 10 kg Kaliumdichromat zu, kocht circa zwei Stunden lang und zersetzt den Chromlack mit 28 kg Schwefelsäure. Nach dem Verjagen der schwefligen Säure wird mit 18 kg Natriumchromat weiter oxydirt und der Farbstoff mit Kochsalz als Chlorzinkdoppelverbindung gefällt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe, darin bestehend, dass man in dem im Patentanspruch 1 und 3 des Hauptpatentes geschützten Verfahren die Paraamidoderivate der tertiären Amine durch die Paranitrosoderivate dieser tertiären Amine ersetzt.

D. R.-P. Nr. 45839 vom 7. Juni 1887. — Badische Anilin- und Sodafabrik. — Verfahren zur Darstellung von Schwefelderivaten der Paradiamine und zur Umwandlung derselben in Methylenblau.

Das Verfahren gründet sich auf folgende neue Thatsachen:

1. Wird das bei dem Methylenblau-Verfahren (D. R.-P. Nr. 1886) als Nebenprodukt entstehende Methylenroth in saurer Lösung mit Zinkstaub, Schwefelwasserstoff oder ähnlichen Reduktionsmitteln behandelt, oder mit Alkali versetzt, so tritt bekanntlich Entfärbung ein [1]).

Die Untersuchung der entfärbten Lösungen hat nun ergeben, dass im ersten Fall das Merkaptan des p-Amidodimethylanilins:

$$C_6H_3\begin{cases}N(CH_3)_2 & (4)\\ SH & (2)\\ NH_2 & (1)\end{cases} = C_8H_{12}N_2S,$$

sich bildet, und dass im zweiten Fall, also durch Alkali, eine Base von der Zusammensetzung: $(C_8H_{11}N_2S)_2$, das „Bisulfid des p-Amidodimethylmerkaptans"

---

[1]) Ber. 12, 594; Ann. 230, 165.

und eine Säure von der Formel: $C_8H_{11}N_2S.SO_3H$, die „p-Amidodimethylanilinthiosulfosäure“, entstehen, welche im Nachstehenden kurz als „Sulfid“ und als „Sulfonsäure“ bezeichnet werden sollen.

2. Es hat sich ferner gezeigt, dass dieselbe Sulfonsäure sich bildet, wenn das rothe, auf Salzsäurezusatz farblos werdende Oxydationsprodukt des p-Amidodimethylanilins [1]) mit unterschwefliger Säure zusammentrifft. Der Vorgang entspricht der Gleichung:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N(CH_3)_2Cl \\ | \\ NH \end{matrix}\right. S_2O_3H_2 = C_8H_{11}N_2S_2O_3H + HCl.$$

3. Die Sulfonsäure lässt sich durch die Reduktion mit Zinkstaub in saurer oder alkalischer Lösung in das Merkaptan, und durch Behandlung mit Säuren oder Alkalien in das Sulfid umwandeln. Andererseits geht das Sulfid durch schweflige Säure glatt in die Sulfonsäure und durch Wasserstoffaufnahme in das Merkaptan über.

4. Die genannten neuen Schwefelderivate des p-Amidodimethylanilins besitzen dieselbe grosse Reaktionsfähigkeit, wie das p-Amidodimethylanilin selbst, und theilen insbesondere mit diesem die Eigenschaft, bei gemeinsamer Oxydation mit Aminen und Phenolen in Derivate des Diphenylamins überzugehen, welche sich aber von den bekannten, durch ihren Schwefelgehalt und ihre Neigung auszeichnen, sich in Leukoverbindungen oder Farbstoffe der Methylenblaugruppe umzulagern.

Wird z. B. das Merkaptan in molekularem Verhältniss mit Dimethylanilin in kalter und neutraler, oder nur freie Essigsäure enthaltender Lösung oxydirt, so bildet sich ein in Wasser mit grüner Farbe löslicher Farbstoff, das Tetramethylindaminsulfid, dessen Lösung allmählich beim Stehen in der Kälte und schnell beim Erwärmen die bekannte Färbung der Methylenblaulösungen annimmt.

Aehnlich verhalten sich Diäthylanilin und analoge tertiäre Basen; auch Phenole, sowie primäre und sekundäre aromatische Amine reagiren in gleicher Weise. So z. B. entsteht durch gemeinsame Oxydation des Merkaptans, oder des Sulfids mit dem Phenol ein Schwefelderivat des „Phenolblaus“, welches sich leicht in Methylenviolett umlagert.

Diese im Vorstehenden kurz geschilderten Bildungsweisen und Eigenschaften des Merkaptans, des Sulfids und der Sulfonsäure haben wir bei einer Reihe von Paradiaminen als typisch erkannt. Im vorliegenden Falle beschränken wir uns zunächst auf die Verwerthung derselben zu einer neuen Darstellungsweise des Methylenblaus aus dem p-Amidodimethylanilin und aus dem Methylenroth.

I. Darstellung des Methylenblaus aus dem Para-amido-dimethylanilin.

Das Verfahren zerfällt in vier Operationen, welche getrennt vorgenommen oder in nachstehender Weise mit einander kombinirt werden können.

1) Darstellung der p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure.
2) Umwandlung der p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure in das Amidodimethylanilinmerkaptan, bezw. in das Bisulfid des p-Amidodimethylanilinmerkaptans.
3) Darstellung des Tetramethylindaminsulfids.
4) Umwandlung dieses wasserlöslichen grünen Farbstoffes in Methylenblau.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 1886, 3. Operation; Ber. **12**, 2071.

1. Darstellung der p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure. Die Sulfonsäure bildet sich, wie bereits erwähnt, beim Zusammentreffen von zwei sehr unbeständigen und reaktionsfähigen Verbindungen, der unterschwefligen Säure und dem rothen Oxydationsprodukt des p-Amidodimethylanilins. Es müssen daher anderweitige, das Resultat beeinflussende Umsetzungen dieser Körper durch das Verfahren möglichst ausgeschlossen werden.

Aus diesem Grunde darf man zunächst die zur Bildung des rothen Oxydationsproduktes erforderliche Sauerstoffmenge — 1 Atom — nicht überschreiten. Bei einer weitergehenden Oxydation des Paradiamins entstehen violette oder blaue Farbstoffe, welche zur Darstellung der Sulfonsäure untauglich sind. Man muss ferner die Gegenwart oder das Auftreten von freier Schwefel- oder Salzsäure bei der Oxydation vermeiden, da diese sehr schnell zersetzend wirken.

Die kurze Existenzdauer der unterschwefligen Säure erschwert die Anwendung derselben in völlig freiem Zustande. Man erhält aber sehr befriedigende Resultate, wenn man sie in Form ihrer stark sauer reagirenden und demnach beständigen Thonerde- oder Chromoxydverbindungen auf das rothe Oxydationsprodukt einwirken lässt.

Zweckmässig verfährt man daher wie folgt:

In eine auf 0° abgekühlte Lösung von

10 kg neutralem (dimethylanilinfreiem) p-Amidodimethylanilinsulfat[1]) in
100 l Wasser lässt man eine auf 10° abgekühlte Lösung von
5,5 kg Kaliumdichromat in
60 l Wasser und
18 „ Essigsäure von 50 Proc.

unter fortwährendem Umrühren möglichst schnell in feinem Strahle einfliessen. Die Bildung des Oxydationsproduktes tritt momentan ein, und bald scheidet sich dasselbe in Gestalt feiner, bronzeglänzender Krystallnädelchen ab. Am Schlusse der Operation ist ein Krystallbrei entstanden, von dem sich eine Probe in vielem Wasser mit rein rother Farbe lösen muss.

Man setzt dann sofort eine aus

22 kg Natriumhyposulfit,
27 „ krystallisirtem Thonerdesulfat und
70 l Wasser frisch bereitete Lösung von unterschwefligsaurer Thonerde hinzu und rührt anhaltend. Nach kurzer Einwirkung bei einer Temperatur von 10° bis 20° C. tritt der Krystallbrei allmählich in Lösung, und aus der klaren oder nahezu klar gewordenen und nur schwach gefärbten Flüssigkeit scheidet sich bald die Sulfonsäure in glänzenden, schweren Kryställchen ab, deren Menge sich beim mehrstündigen Stehen und Abkühlen der Mischung auf 0° beträchtlich vermehrt. Man filtrirt dann und reinigt die Säure durch Auflösen in kalter, verdünnter Sodalösung, Filtriren und Ausfällen mit Essigsäure.

In obiger Vorschrift lässt sich das Sulfat durch Acetat, Chlorhydrat oder andere neutrale Salze des p-Amidodimethylanilins ersetzen. Wendet man die chlorzinkhaltige Lösung seines Chlorhydrats an, welche man nach dem Verfahren des Patentes Nr. 1886 aus dem mittelst Natriumnitrit dargestellten salzsauren Nitrosodimethylanilin durch Reduktion mit Zinkstaub erhält, so muss man dieselbe zuvor mit Soda neutralisiren oder mit Natriumacetat umsetzen.

---

[1]) Ber. 16, 2235.

Man kann ferner das nach der vorstehenden Methode oder mittelst anderer Oxydationsmittel dargestellte rothe Oxydationsprodukt unmittelbar nach seiner Darstellung abfiltriren, pressen und dann in die Lösung der genannten Thonerde- oder Chromoxyd-Hyposulfite eintragen.

Statt des Thonerdesulfats lassen sich alle löslichen Thonerde- und Chromoxydsalze verwenden.

Schliesslich kann man die Operation auch in der Weise ausführen, dass man die vorgeschriebene Menge Kaliumdichromatlösung in die zuvor gemischten, stark sauer reagirenden Lösungen des p-Amidodimethylanilinsalzes und des Thonerde- bezw. Chromoxyd-Hyposulfits schnell einlaufen lässt. Bei Anwendung des genannten Oxydationsmittels, welches an sich langsam auf Hyposulfite einwirkt, eilt dann die Bildung des rothen Oxydationsproduktes der Oxydation der unterschwefligen Säure voran.

Die in der angegebenen Weise erhaltene p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure krystallisirt in farblosen, meist schwach gräulich [1]) oder bläulich gefärbten, harten, glänzenden Krystallen, welche sich in kaltem Wasser wenig, leichter in heissem Wasser und sehr leicht in verdünnten, kaustischen oder kohlensauren Alkalien lösen. Mineralsäuren erhöhen die Löslichkeit der Säure in Wasser.

Mit Eisenchlorid entsteht in der wässerigen, sehr verdünnten Lösung eine prächtig purpurrothe, gegen Salzsäure unbeständige Färbung.

2. Umwandlung der p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure in das p-Amidodimethylanilinmerkaptan, bezw. in das Bisulfid des p-Amidodimethylanilinmerkaptans.

a) Die Darstellung des Merkaptans aus der Sulfonsäure beruht auf der Abspaltung der Sulfogruppe unter gleichzeitiger Wasserstoffaufnahme. Dieser Reduktionsvorgang findet, wie vorstehend bemerkt, bei der Behandlung der Sulfonsäure mit Zinkstaub in saurer oder alkalischer Lösung statt. Aber auch andere Reduktionsmittel, z. B. Schwefelwasserstoff, bewirken eine gleiche Umwandlung.

10 kg Sulfonsäure werden in
200 l Wasser und
90 kg concentrirter Salzsäure von 1,18 spec. Gewicht gelöst; dann werden, mit Vermeidung zu starker Temperaturerhöhung, nach und nach
18 „ Zinkstaub, oder so viel dieses Reduktionsmittels eingetragen, dass schliesslich das die Reduktion begleitende Auftreten von Schwefelwasserstoff in eine lebhafte Wasserstoffentwickelung übergeht. Man filtrirt dann, verjagt aus dem Filtrat den noch gelösten Schwefelwasserstoff durch kurzes Aufkochen, kühlt ab, neutralisirt nahezu durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Natronlauge und setzt Natriumacetat hinzu, bis durch dasselbe in einer filtrirten Probe keine fernere Fällung mehr eintritt. Der reichlich entstandene Niederschlag des Merkaptanzinksalzes wird filtrirt, gewaschen, gepresst und getrocknet. Im trockenen Zustande bildet dieses Zinksalz ein feines, weisses, meist aber schwach blau oder grün gefärbtes Pulver.

Das p-Amidodimethylanilinmerkaptan besitzt sowohl basische als auch schwach saure Eigenschaften, wie bereits aus der Beschreibung seiner Darstellung hervorgeht. Seine Verbindungen mit Säuren sind farblos und äusserst leicht in Wasser löslich. An der Luft oxydirt es sich schnell zu

[1]) In der Patentanmeldung (B. 7743) steht „grünlich".

dem Sulfid, und bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff in saurer Lösung oxydirt, bildet es Methylenroth.

Eine schwefelwasserstofffreie, schwach salzsaure und stark verdünnte, wässerige Lösung des Merkaptans zeigt auf Zusatz sehr geringer Mengen von Eisenchlorid zunächst eine schwach blaue Färbung, welche darauf schnell und charakteristisch in ein missfarbiges Violettbraun umschlägt, das seinerseits unbeständig ist. Koncentrirtere Lösungen werden durch allmählichen Zusatz von Eisenchlorid schliesslich blau gefärbt und gefällt.

b) Die Umwandlung der p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure in das Bisulfid des p-Amidodimethylanilinmerkaptans erfolgt, wie bereits erwähnt, durch Behandlung mit Säuren oder Alkalien. Bei diesem Vorgange findet Abspaltung von schwefliger Säure statt.

So scheidet sich z. B. aus einer mit stark überschüssigem Natronhydrat bereiteten Lösung des sulfonsauren Natrons (10 kg Sulfonsäure, 20 l Natronlauge 1,24 spec. Gewicht, 50 l Wasser) beim 24stündigen Stehen in der Kälte, oder bei kurzem Erwärmen, das Sulfid ab. Ammoniak wirkt ähnlich, aber weniger energisch.

Die Spaltung durch Säuren erläutert folgendes Beispiel:

10 kg Sulfonsäure werden in
220 l Wasser und
34 kg Salzsäure von 1,142 spec. Gewicht gelöst und während ungefähr einer Stunde, oder bis zum Aufhören der Schwefligsäureentwickelung, auf 100° C. erhitzt. Aus der filtrirten und erkalteten, meist schwach grün gefärbten Lösung des chlorwasserstoffsauren Sulfids scheidet sich dann die neue Base beim Uebersättigen mit einem Alkali oder mit Natriumacetat als ein bei starker Abkühlung erstarrendes Oel aus.

Zur völligen Reinigung des so erhaltenen Sulfids kann man seine Eigenschaft benutzen, sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und ähnlichen Lösungsmitteln zu lösen und diesen Lösungen durch Säuren wieder entzogen zu werden. Man extrahirt daher z. B. die mit Alkali übersättigte Sulfidlösung direkt mit Aether, behandelt die ätherischen Extrakte wiederholt mit entwässertem Chlorcalcium, bis dieses sich nicht mehr blau oder grün färbt, und schüttelt die nunmehr rein gelb gefärbten Sulfidlösungen mit den erforderlichen Mengen von verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure, Pikrinsäure etc. aus. Auf diesem Wege erhält man die entsprechenden Salze des Sulfids in fester Form. Dieselben zeigen, mit Ausnahme des Pikrats und Rhodanats, keine Neigung zum Krystallisiren, und nehmen leicht eine grünliche Färbung an.

Aus den Auflösungen der gereinigten Sulfidsalze wird das Sulfid als ein lebhaft gelber, aus Oeltröpfchen bestehender Niederschlag durch Alkalien und alkalisch reagirende Salze ausgefällt. In wässeriger, schwefliger Säure tritt zunächst Lösung und dann schnelle Umwandlung des Sulfids in Sulfonsäure ein, welche sich in farblosen Krystallen ausscheidet.

Durch nascirenden Wasserstoff wird das Sulfid schnell zum Merkaptan reducirt. Schwefelwasserstoff wirkt in gleicher Weise.

Wässerige und verdünnte Lösungen der Sulfidsalze nehmen auf Zusatz von Eisenchlorid, Kaliumdichromat, Merkuronitrat und ähnlichen Oxydationsmitteln eine intensive Rothfärbung an, welche gegen Salzsäure beständig ist.

3. Darstellung des Tetramethylindaminsulfids ($2C_{16}H_{20}N_3SCl + ZnCl_2$). Wie bereits kurz erwähnt, bildet sich bei der gemeinsamen Oxydation gleicher Moleküle p-Amidodimethylanilinmerkaptan und Dimethyl-

anilin ein in Wasser mit grüner Farbe löslicher Farbstoff, der zum Hinweis auf seinen Ursprung als Tetramethylindaminsulfid bezeichnet wurde. Ein Farbstoff von denselben Eigenschaften entsteht bei der gleichen Behandlung des Sulfids, nur ist in diesem Falle eine geringere Menge des Oxydationsmittels zur Farbstoffbildung erforderlich. In nachstehenden Beispielen wird die Darstellung dieses Farbstoffes aus dem Merkaptan und aus dem Sulfid beschrieben.

a) Darstellung aus dem p-Amidodimethylanilinmerkaptan:

10 kg Merkaptan-Zinksalz und
6 „ Dimethylanilin werden in
16 „ Salzsäure von 1,18 spec. Gewicht und
400 l Wasser gelöst.

In die mit Natriumacetat bis zur bleibenden Trübung versetzte und dann mit Essigsäure wieder aufgehellte, auf 0° abgekühlte Lösung lässt man darauf eine Lösung von

10 kg Kaliumdichromat in
150 l Wasser unter beständigem Rühren einlaufen, und salzt dann den entstandenen grünen Farbstoff durch Zusatz von Kochsalz und Chlorzink aus. Der Niederschlag wird filtrirt, gepresst und bei möglichst niederer Temperatur getrocknet. Im trockenen Zustande bildet der Farbstoff ein dunkel blaugrünes Pulver, welches sich leicht und vollständig in kaltem Wasser mit grüner Farbe löst. Diese Lösung wird durch Alkalien blau gefärbt oder gefällt. Auf Tanninbeize fixirt sich der Farbstoff mit grüner Farbe.

b) Darstellung aus dem Bisulfid des p-Amidodimethylanilinmerkaptans. Das aus 10 kg Sulfonsäure nach einer der vorstehend angegebenen Methoden dargestellte Sulfid und 5 kg Dimethylanilin werden mit der zur Bildung ihrer neutralen Chlorhydrate erforderlichen Menge Salzsäure in 350 l Wasser gelöst. Die mit Natriumacetat und Essigsäure wie oben versetzte Lösung wird dann in der Kälte mit einer Auflösung von 4 kg Kaliumdichromat in 60 l Wasser oxydirt. Die fernere Behandlung und die Eigenschaften des auf diese Weise gebildeten Farbstoffes sind die vorstehend beschriebenen.

4. Umwandlung des Tetramethylindaminsulfids in Methylenblau. Die Lösungen des grünen Farbstoffes zeigen den bereits erwähnten Farbenumschlag in die bekannte Nüance des Methylenblaus schon bei ein- bis zweitägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade, und fast sofort beim Aufkochen. Auch die auf der Faser durch Färben oder Drucken fixirte Tanninverbindung des grünen Farbstoffes geht beim Dämpfen schnell und charakteristisch in eine Methylenblaufärbung über.

Zur Darstellung des Methylenblaus aus dem Tetramethylindaminsulfid ist es daher nur erforderlich, die Lösung des letzteren während kurzer Zeit bis zum Kochen zu erhitzen und das Methylenblau dann auf bekannte Weise durch Kochsalz und Chlorzink abzuscheiden oder anderweitig aufzuarbeiten.

Zur Darstellung des Methylenblaus aus dem p-Amidodimethylanilin combinirt man zweckmässig die beschriebenen vier Operationen in der angegebenen Reihenfolge und ohne Abscheidung oder weitere Reinigung der Zwischenprodukte (Merkaptan bezw. Sulfid, grüner Farbstoff).

Man reducirt daher entweder die Sulfonsäure zum Merkaptan, oder wandelt sie durch Behandlung mit Natronlauge, bezw. durch Erhitzen mit Salzsäure in das Sulfid um, stellt dann neutrale oder nur freie Essigsäure

enthaltende Salzlösungen dieser Produkte dar, setzt ein neutrales Dimethylanilinsalz in molekularem Verhältniss hinzu, oxydirt die gemischten Salzlösungen zu dem wässerigen grünen Farbstoffe, und beendigt die Methylenblaubildung dann durch kurzes Aufkochen oder längeres Stehenlassen der grünen Farbstofflösung.

II. Darstellung von Methylenblau aus Methylenroth.

Die am Eingange erwähnte Thatsache, dass die durch Reduktionsmittel entfärbten Methylenrothlösungen als wesentlichen Bestandtheil das p-Amidodimethylanilinmerkaptan enthalten, lässt sich mit Hinzunahme der im Vorstehenden geschilderten Eigenschaften dieses Schwefelderivates zu einer Ueberführung von Methylenroth in Methylenblau verwerthen.

Man verfährt z. B. in der Art, dass man die in üblicher Weise mit Zinkstaub reducirten, farblosen und stark sauren Methylenrothlaugen der Methylenblau-Fabrikation durch einen Luftstrom von Schwefelwasserstoff befreit, filtrirt und dann durch vorsichtigen Zusatz von Kalkmilch oder Natronlauge und schliesslich von Sodalösung nahezu neutralisirt. Der sich ausscheidende, schwach bläulich gefärbte, feinflockige Niederschlag enthält dann, neben Leukoverbindungen, das Zinksalz des Merkaptans. Man filtrirt, löst das Zinksalz in verdünnter Salzsäure, setzt die durch eine Vorprobe ermittelte, zur Bildung des Tetramethylindaminsulfids erforderliche Menge einer neutralen Dimethylanilinchlorhydratlösung hinzu, und verfährt im Uebrigen bezüglich der Darstellung des grünen Farbstoffes und dessen Umwandlung in Methylenblau, wie dies in der vorstehend beschriebenen dritten und vierten Operation des Methylenblau-Verfahrens näher angegeben ist.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Amidodimethylanilinthiosulfonsäure, darin bestehend, dass man auf das in Wasser mit rother Farbe lösliche Oxydationsprodukt des p-Amidodimethylanilins unterschweflige Säure, in freiem Zustande oder in der Form ihrer Thonerde- oder Chromoxydverbindungen in der Art einwirken lässt, dass man entweder zuerst dieses rothe Oxydationsprodukt darstellt, in Wasser suspendirt oder löst, und dann unterschweflige Säure oder ihre genannten Verbindungen (bezw. ein anderes Hyposulfit und die zu dessen Umsetzung erforderliche Menge einer stärkeren Säure oder eines löslichen Thonerde- bezw. Chromoxydsalzes) zusetzt, oder indem man zuerst die wässerige und neutrale Lösung eines p-Amidodimethylanilinsalzes mit einer Lösung von unterschwefliger Säure oder einer ihrer genannten Thonerde- oder Chromoxydverbindungen mischt, und dann in diese gemischte Lösung sofort die zur Bildung des rothen Oxydationsproduktes erforderliche Menge einer Chromatlösung (entsprechend der Oxydationswirkung von 1 Atom Sauerstoff) schnell einfliessen lässt.

2. Verfahren zur Darstellung des Bisulfids des p-Amidodimethylanilinmerkaptans, darin bestehend, dass man entweder eine alkalische Lösung der p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure mit überschüssigem Alkalihydrat oder Ammoniak kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, oder längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur bis zur beendigten Abscheidung des Bisulfids stehen lässt, oder indem man eine Auflösung der p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure bis zum Aufhören der Schwefligsäureentwickelung erhitzt und aus der so erhaltenen sauren Lösung das Bisulfid durch Uebersättigen mit einem Alkali abscheidet.

3. Verfahren zur Darstellung von p-Amidodimethylanilinmerkaptanlösungen, darin bestehend, dass man entweder die p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure oder das Bisulfid des p-Amidodimethylanilinmerkaptans in saurer oder alkalischer Lösung mit Reduktionsmitteln (Zinkstaub oder Schwefelwasserstoff) behandelt.

4. Verfahren zur Abscheidung des p-Amidodimethylanilinmerkaptans aus seinen Lösungen, darin bestehend, dass man dieselben neutralisirt und das Merkaptan in Form eines in Wasser und verdünnter Essigsäure nahezu unlöslichen Zinksalzes ausfällt.

5. Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen grünen Farbstoffes (Tetramethylindaminsulfid), darin bestehend, dass man neutrale oder schwach essigsaure Lösungen des p-Amidodimethylanilinmerkaptans oder des Bisulfids des p-Amidodimethylanilinmerkaptans mit der neutralen Lösung eines Dimethylanilinsalzes in molekularem Verhältnisse mischt, dann durch ein lösliches Chromat oxydirt und den so entstandenen grünen Farbstoff durch Zusatz von Kochsalz oder Chlorzink abscheidet.

6. Verfahren zur Darstellung von Methylenblau, darin bestehend, dass man die wässerigen Lösungen des grünen Farbstoffes (Patentanspruch 5) kurze Zeit bis zum Sieden erhitzt, oder bei gewöhnlicher Temperatur bis zum vollendeten Farbenumschlag stehen lässt und dann durch Kochsalz oder Chlorzink ausfällt.

7. Verfahren zur Umwandlung von Methylenroth in Methylenblau, darin bestehend, dass man die durch Reduktionsmittel (Zinkstaub oder Schwefelwasserstoff) entfärbten sauren Methylenrothlösungen, nach Entfernung des gelösten Schwefelwasserstoffs und eventuellem Zusatz von Chlorzink, soweit neutralisirt, dass sich das Zinksalz des p-Amidodimethylanilinmerkaptans abscheidet und dann letzteres nach dem Verfahren der Patentansprüche 5. u. 6. in Methylenblau umwandelt.

D. R.-P. Nr. **46805** vom 7. Februar 1889. — **Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning.** — **Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Schwefelderivaten der Paradiamine und zur Umwandlung derselben in schwefelhaltige Farbstoffe.**

Behandelt man ein Gemisch gleicher Moleküle Dimethylanilin und Amidodimethylanilinmerkaptansulfonsäure, $C_6H_3\begin{cases}[1]\,NH_2\\ [4]\,N(CH_3)_2\\ [3]\,S.SO_3H\end{cases}$, mit Oxydationsmitteln, so entsteht ein schwefelhaltiges Indamin, welches sich unter geeigneten Bedingungen direkt in Methylenblau überführen lässt.

Dieses Indamin ist in kaltem Wasser fast vollkommen unlöslich und scheidet sich schon während der Oxydation ab, in der Regel sogleich in Form messinggelb glänzender Nadeln. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$C_{16}H_{19}N_3S_2O_3 + \frac{1}{2}\,aq.$$

Kocht man die reine Verbindung einige Stunden mit Wasser, so wandelt sie sich in einen schmutzig bläulichen Niederschlag um. Versetzt man dann die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, so löst sich der Niederschlag;

die Lösung ist verhältnissmässig wenig gefärbt und enthält Leukomethylenblau, welches sich durch erneuten Zusatz eines Oxydationsmittels in Methylenblau überführen lässt.

Kocht man dagegen das schwefelhaltige Indamin mit einer koncentrirten Chlorzinklösung, so tritt fast sofort eine reichliche Bildung von Methylenblau ein, und dieser Farbstoff scheidet sich aus der heissen Flüssigkeit in den glänzenden Nadeln seiner Chlorzinkdoppelverbindung ab. Die daneben entstehende Leukoverbindung des schwefelhaltigen Indamins setzt sich bei längerem Kochen mit dem Methylenblau zu Leukomethylenblau um und kann dann durch eine entsprechende Nachoxydation in den Farbstoff übergeführt werden. Zweckmässig vereinigt man aber diese Vorgänge zu einer Operation, indem man der Chlorzinklösung von vornherein noch etwa die Hälfte des zur Indaminbildung erforderlich gewesenen Oxydationsmittels zusetzt.

Die Ausführung des Verfahrens erläutert nachstehendes Beispiel:

Die aus 6 kg Dimethylanilin durch Ueberführen in salzsaures Nitrosodimethylanilin und Reduktion mittelst Zinkstaub dargestellte Lösung an salzsaurem p-Amidodimethylanilin (ca. 250 Liter) wird bei 18 bis 20° mit Natronlauge bis zur ersten bleibenden Trübung neutralisirt.

Man setzt dann 16 kg schwefelsaure Thonerde hinzu und lässt nach halbstündigem Rühren eine koncentrirte Lösung von 13 kg unterschwefligsaurem Natron und darauf 4,8 kg Kaliumbichromat (gelöst in 75 Liter Wasser) schnell einfliessen.

Zur Vervollständigung der Bildung der p-Amidodimethylanilinmerkaptansulfonsäure wird die Mischung während einer Stunde gerührt. Man verdünnt dieselbe dann auf 600 Liter und fügt 6 kg Dimethylanilin in Form seines neutralen salzsauren Salzes hinzu.

Zur Darstellung des Indamins lässt man nun unter fortwährendem Umrühren bei einer Temperatur von 10 bis 12° C. eine gesättigte Lösung von 14 kg Kaliumbichromat schnell einlaufen, setzt dann 75 kg einer Chlorzinklösung von 50° B. zu und erhitzt während einer halben Stunde auf 100° C. Nach dem Erkalten wird das in krystallinischer Form ausgeschiedene Methylenblau filtrirt und wie üblich durch Umlösen gereinigt.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung eines in kaltem Wasser unlöslichen schwefelhaltigen Derivats des Dimethylphenylengrüns (von der durch die Formel: $C_{16}H_{19}N_3S_2O_3 + \frac{1}{2}$ aq. ausgedrückten Zusammensetzung), darin bestehend, dass man p-Amidodimethylanilinmerkaptansulfonsäure ($C_8H_{11}N_2S_2O_3H$) mit einer neutralen wässerigen Lösung von salzsaurem Dimethylanilin in molekularem Verhältnisse mischt, und dann zu der kalten und keine freie Mineralsäure enthaltenden Mischung eine kalte wässerige Lösung von Kaliumbichromat, bezw. eines anderen löslichen Chromates bis zur Beendigung der Fällung des sich in krystallinischer Form ausscheidenden schwefelhaltigen Indamins zusetzt.

2. Verfahren zur Darstellung von Methylenblau, darin bestehend, dass man das wie oben (Patentanspruch 1) erhaltene schwefelhaltige Derivat des Dimethylphenylengrüns mit einer koncentrirten, neutralen, wässerigen Lösung von Chlorzink kocht und die gleichzeitig entstehenden Leukoverbindungen entweder während oder am Schluss desselben[1]) durch entsprechenden Zusatz

[1]) Des Kochens?

von Kaliumbichromat, bezw. eines anderen Oxydationsmittels in Methylenblau überführt.

P. A. B. 8871[1]). [Zusatz zu P. A. B. 7743[2]).] — Badische Anilin- und Soda-Fabrik. — Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Schwefelderivaten der Paradiamine und zur Umwandlung derselben in schwefelhaltige Farbtsoffe.

I. Supersulfid des p-Amidodimethylanilinmerkaptans. Das im Hauptpatent genannte „Sulfid" des p-Amidodimethylanilinmerkaptans kann ausser nach dem daselbst beschriebenen Verfahren auch besonders leicht durch Zusatz von Schwefelammonium und anderen Schwefelalkalien zu einer alkalischen Lösung der Thiosulfonsäure des p-Amidodimethylanilins, so lange noch eine Abscheidung erfolgt, dargestellt werden. Dasselbe liefert beim Stehen seiner der Luft ausgesetzten, mässig koncentrirten Lösungen in Benzol oder in anderen indifferenten Lösungsmitteln eine Krystallisation von dünnen Prismen oder langen Nadeln einer gelben Verbindung, welche aus Benzol, Aether etc. umkrystallisirt werden kann und bei ca. 97° schmilzt. Diese feste Verbindung ist in den genannten Lösungsmitteln, auch in Alkohol und Chloroform leicht, in Petroläther schwer löslich. Sie unterscheidet sich vom Merkaptan des p-Amidodimethylanilins oder dem im Hauptpatente beschriebenen öligen „Sulfid" dadurch, dass sie:

1) schwefelreicher als das Merkaptan oder das reine zugehörige Bisulfid ist;
2) mit Eisenchlorid in verdünnter, salzsaurer Lösung eine prächtig purpurrothe Färbung liefert, welche von gebildetem Methylenroth herrührt;
3) mit Dimethylanilin zusammen oxydirt, gleichfalls dieses Roth, hingegen kein grünes, schwefelhaltiges Indamin giebt.

Durch nascirenden Wasserstoff wird sie unter Schwefelwasserstoffentwickelung in das Merkaptan, bezw. das Indamin bildende ölige „Sulfid" übergeführt. Mit schwefliger Säure vereinigt sie sich unter Schwefelabscheidung zur Thiosulfonsäure. Zum Unterschiede von dem „Sulfid" unseres Hauptpatentes bezeichnen wir diese krystallisirte Verbindung daher als „Supersulfid" des p-Amidodimethylanilinmerkaptans.

II. Zur Darstellung von Schwefelderivaten des p-Amidodiäthylanilins geht man zweckmässig von der Chlorzinkverbindung dieses Körpers aus, welche man z. B. nach dem Nitrosiren des Diäthylanilins und Reduktion der Nitrosoverbindung mit Zinkstaub und Salzsäure durch vorsichtigen Zusatz von Soda in farblosen Krystallblättchen abscheiden kann.

a) Zur Ueberführung in die Amidodiäthylanilinthiosulfonsäure, $C_{10}H_{16}N_2S_2O_3$, verfährt man z. B. wie folgt:

12 kg Amidodiäthylanilin-Chlorzink werden in 90 Liter Wasser eingetragen, 25 kg Thonerdesulfat zugegeben, sodann eine Lösung von 20 kg Natriumhyposulfit in 70 kg Wasser hinzugefügt und zu dieser Mischung 3 kg Kaliumbichromat, gelöst in 30 Liter Wasser, langsam in der Kälte unter

[1]) Mit Erlaubniss der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik mitgetheilt. — [2]) P. A. B. 7743 ist das jetzige Patent Nr. 45 839 (s. S. 743).

Umrühren einlaufen gelassen. Das durch Oxydation des Diamins entstehende rothe Oxydationsprodukt tritt fast sofort in Reaktion, die Lösung nimmt bald eine graugrüne Färbung an und scheidet die diäthylirte Sulfonsäure in harten Kryställchen ab, deren Menge sich beim Stehen in der Kälte bedeutend vermehrt. Man reinigt dieselbe analog wie die dimethylirte Verbindung und erhält sie so in farblosen, meist schwach bläulich oder grünlich gefärbten, harten, glänzenden Kryställchen, welche in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem leichter löslich sind. Sie ist der Amidodimethylanilinthiosulfonsäure sehr ähnlich und entspricht ihr auch im chemischen Verhalten. Die Reaktionen mit Eisenchlorid, Bichromat etc. sind bei beiden Säuren fast genau gleich.

b) Zur Darstellung des Amidodiäthylanilinmerkaptans, $C_{10}H_{16}N_2S$, ersetzt man in dem Verfahren 2. a) des Hauptpatentes die dort angegebene Menge Amidodimethylanilinthiosulfonsäure durch 11,2 kg der diäthylirten Thiosulfonsäure. Das Zinksalz dieses Merkaptans bildet ein feines, weisses, meist aber schwach grau oder blau gefärbtes Pulver, welches dem Amidodimethylanilinmerkaptan-Zink durchaus ähnlich ist, und auch dessen charakteristische Reaktion mit Eisenchlorid zeigt.

c) Zur Darstellung des correspondirenden „Sulfids“ ersetzt man in dem entsprechenden Verfahren des Hauptpatentes die dort angegebene Menge der dimethylirten Sulfonsäure durch 11,2 kg Amidodiäthylanilinthiosulfonsäure. Das Amidodiäthylanilinsulfid ist ein gelbes, dem Amidodimethylanilinsulfid sehr ähnliches Oel von fast identischen Reaktionen. Es unterscheidet sich von letzterem dadurch, dass seine Benzollösung beim Stehen an der Luft keine gelben Krystalle abscheidet. Das Pikrat ist ein gelbes krystallinisches Pulver.

III. a) Ersetzt man bei der Darstellung des grünen, wasserlöslichen Indamins nach Verfahren 3. a) oder 3. b) des Hauptpatentes das Dimethylanilin durch Diäthylanilin, so erhält man ein gemischtes Indamin, das Dimethyldiäthylindaminsulfid, $C_{18}H_{23}N_3S$.

Zu seiner Darstellung wird z. B. das aus 5 kg Amidodimethylanilinthiosulfonsäure dargestellte „Sulfid“ nebst 3 kg Diäthylanilin in der zur Bildung ihrer neutralen Chlorhydrate erforderlichen Menge Salzsäure und 175 Liter Wasser gelöst, mit Natriumacetat bis zum Auftreten einer bleibenden schwachen Trübung versetzt, und unter Umrühren mit einer Lösung von 5 kg Kaliumbichromat in 75 Liter Wasser kalt oxydirt, worauf mit Kochsalz und Chlorzink das Indaminsulfid ausgefällt wird. Es muss nach dem Pressen bei möglichst niedriger Temperatur, und wegen seiner leichten Veränderlichkeit möglichst schnell getrocknet werden. Das Dimethyldiäthylindaminsulfid bildet ein braunes Pulver, welches sich in Wasser leicht mit tief blaugrüner Farbe löst und durch Kochen mit Salzsäure zerstört wird.

b) Ersetzt man ferner in obiger Vorschrift III. a) das Diäthylanilin durch 2,5 kg Orthotoluidin, so erhält man in völlig analoger Weise das Dimethyltoluindaminsulfid, $C_{15}H_{17}N_3S$, als einen grünen, auf gebeizter Baumwolle fixirbaren, unbeständigen Farbstoff, der sich in Wasser leicht mit blaugrüner Farbe löst.

c) Ersetzt man weiter im Verfahren 3. a) oder 3. b) des Hauptpatents das Merkaptan oder „Sulfid“ des Amidodimethylanilins durch die äquivalenten Mengen der entsprechenden Derivate des Amidodiäthylanilins, so erhält man bei Kombination mit Dimethylanilin das Diäthyldimethylindaminsulfid, $C_{18}H_{23}N_3S$, eine von der Tetramethyl- und der Dimethyl-Diäthyl-Verbindung (welche letztere isomer ist) kaum zu unterscheidende Substanz.

d) Analog erhält man, wenn man nun in c) wiederum das Dimethylanilin durch Diäthylanilin ersetzt, das Tetraäthylindaminsulfid, $C_{20}H_{27}N_3S$, und

e) wenn man es gegen Orthotoluidin austauscht, das Diäthyltoluindaminsulfid, $C_{17}H_{21}N_3S$, beides Substanzen, welche den vorigen Indaminsulfiden sehr ähnlich sind.

IV. Die oben III. a) bis e) beschriebenen grünen, wasserlöslichen Indamine können alle leicht in dem Methylenblau analoge Farbstoffe umgewandelt werden, wenn man ihre wässerigen Lösungen einige Tage stehen lässt oder kürzere Zeit erwärmt. Man erhält so aus III. a) oder c) das Dimethyldiäthylthioninchlorid, $C_{18}H_{22}N_3SCl$; aus III. b) das Dimethyltoluthionin (salzsaure Salz), $C_{15}H_{16}N_3SCl$; aus III. d) das Tetraäthylthioninchlorid, $C_{20}H_{26}N_3SCl$; aus III. e) das Diäthyltoluthionin (salzsaure Salz), $C_{17}H_{20}N_3SCl$.

Diese Farbstoffe bilden schön broncegrüne, krystallinische oder auch kupferrothe, nicht deutlich krystallinische Pulver, welche sich in Wasser mit blauer (die Toluthioninfarbstoffe mit violettblauer) Farbe lösen und dem Methylenblau sehr ähnlich sind. Der Eintritt des Aethyls an Stelle des Methyls bedingt eine grünlichere, das Fehlen von Alkylen bei den Toluthioninfarben eine violettere Farbennüance.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung eines in gelben Nadeln oder Prismen krystallisirenden Supersulfids des Amidodimethylanilinmerkaptans, darin bestehend, dass das nach dem Verfahren des Hauptpatentes (Patentanspruch 2), bezw. durch Einwirkung von Schwefelalkalien auf die Thiosulfonsäure des Amidodimethylanilins (Merkaptansulfonsäure) erhaltene „Sulfid“ in Benzol oder anderen indifferenten Lösungsmitteln desselben gelöst und der Luft ausgesetzt wird.

2. Verfahren zur Darstellung der Thiosulfonsäure des p-Amidodiäthylanilins, darin bestehend, dass an Stelle des in dem Verfahren des Hauptpatentes (Patentanspruch 1) verwendeten p-Amidodimethylanilins letzteres durch die äquivalente Menge von p-Amidodiäthylanilin ersetzt wird.

3. Verfahren zur Umwandlung der Thiosulfonsäure des p-Amidodiäthylanilins in das entsprechende „Sulfid“, bezw. Merkaptan, sowie zur Abscheidung des letzteren in Form seines Zinksalzes, darin bestehend, dass man die „Sulfonsäure“ in dem Verfahren des Hauptpatentes (Patentansprüche 2, 3 und 4) durch die p-Amidodiäthylanilinthiosulfonsäure ersetzt.

4. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen, grünen, schwefelhaltigen Indaminen, darin bestehend, dass man in dem Verfahren des Hauptpatentes (Patentanspruch 5) Dimethylanilin durch die äquivalenten Mengen von Diäthylanilin, bezw. von Orthotoluidin ersetzt.

5. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen, grünen, schwefelhaltigen Indaminen, darin bestehend, dass man in dem Verfahren des Hauptpatentes (Patentanspruch 5) einerseits an Stelle des Merkaptans oder „Sulfids“ des p-Amidodimethylanilins die entsprechenden Derivate des p-Amidodiäthylanilins, und andererseits entweder Dimethylanilin oder die äquivalente Menge von Diäthylanilin bezw. von Orthotoluidin verwendet.

6. Verfahren zur Darstellung von blauen, bezw. grün- oder violettblauen Analogen des Methylenblaus, darin bestehend, dass man im Verfahren des Hauptpatentes (Patentanspruch 6) das „Merkaptan des Dimethylphenylengrüns“ durch die im vorstehenden Patentanspruch 4. und 5. definirten schwefelhaltigen Indamine ersetzt.

P. A. F. 3798 [1]). [Zusatz zur Patentanmeldung B. 8343 [2])]. — **Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning. — Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Schwefelderivaten der Paradiamine und zur Umwandlung derselben in schwefelhaltige Farbstoffe.**

Ersetzt man in dem Verfahren der Patentanmeldung B. 8343 einerseits die Thiosulfonsäure des Amidodimethylanilins durch die Amidodiäthylanilinthiosulfonsäure, andererseits eventuell auch noch das Dimethylanilin durch Diäthylanilin, Orthotoluidin oder α-Toluylendiamin (Schmelzp. 99°), so erhält man eine Reihe schwefelhaltiger grüner Indamine, welche sich in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften dem in der Patentanmeldung beschriebenen Indamin, $C_{16}H_{19}N_3S_2O_3$ (+ ½ aq.), anschliessen, wie dieses in Wasser unlöslich sind und z. B. durch Kochen mit Wasser in Leukothioninderivate, durch Kochen mit Chlorzink und weiterem Oxydationsmittel in dem Methylenblau entsprechende Farbstoffe übergeführt werden. Es entstehen: a) aus Amidodimethylanilinthiosulfonsäure und Diäthylanilin das Dimethyldiäthylindaminthiosulfonat ($C_{18}H_{23}N_3S_2O_3$); b) aus Amidodimethylanilinthiosulfonsäure und Orthotoluidin das Dimethyltoluindaminthiosulfonat ($C_{15}H_{17}N_3S_2O_3$); c) aus Amidodiäthylanilinthiosulfonsäure und Dimethylanilin das Diäthyldimethylindaminthiosulfonat ($C_{18}H_{23}N_3S_2O_3$); d) aus Amidodiäthylanilinthiosulfonsäure und Diäthylanilin das Tetraäthylindaminthiosulfonat ($C_{20}H_{27}N_3S_2O_3$); e) aus Amidodiäthylanilinthiosulfonsäure und Orthotoluidin das Diäthyltoluindaminthiosulfonat ($C_{17}H_{21}N_3S_2O_3$); f) aus Amidodimethylanilinthiosulfonsäure und α-Toluylendiamin das Dimethylamidotoluindaminthiosulfonat ($C_{15}H_{18}N_4S_2O_3$).

Durch die besprochene Umlagerung entstehen alsdann die Thioninfarbstoffe: aus a) Dimethyldiäthylthioninchlorid: $C_{18}H_{22}N_3SCl$; aus b) Dimethyltoluthionin (salzsaures): $C_{15}H_{16}N_3SCl$; aus c) Diäthyldimethylthioninchlorid: $C_{18}H_{22}N_3SCl$; aus d) Tetraäthylthioninchlorid: $C_{20}H_{26}N_3SCl$; aus e) Diäthyltoluthionin (salzsaures): $C_{17}H_{20}N_3SCl$; aus f) Dimethylamidotoluthionin (salzsaures).

Die Ausführung des Verfahrens schliesst sich völlig dem in der Hauptpatent-Anmeldung B. 8343 beschriebenen an, nur wird das zur Bereitung des Paradiamins dienende Dimethylanilin (6 kg) durch 7,4 kg Diäthylanilin, das mit der Sulfonsäure zu paarende Dimethylanilin eventuell durch 7,4 kg Diäthylanilin, resp. durch 5,3 kg Orthotoluidin oder die äquivalente Menge von α-Toluylendiamin ersetzt. Das gebildete Indamin scheidet sich in messingglänzenden, grünen, kleinen Nadeln oder auch wohl in schwarzgrünen, kupferglänzenden, weichen, allmählich krystallinisch werdenden Klumpen ab. Die daraus durch Umlagerung entstehenden blauen, resp. blauvioletten Farbstoffe werden in krystallinischer Form gewonnen, mit Ausnahme der Dimethyldiäthylthioninchloride, welche seither nur als kupferglänzende Massen erhalten worden sind.

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen, grünen Indaminen: Dimethyldiäthyl-, Dimethyltolu-, Diäthyldimethyl-, Tetraäthyl-, Diäthyltolu- und Dimethylamidotolu-indaminthiosulfonat, darin

[1]) Mit Erlaubniss der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning mitgetheilt. — [2]) P. A. B. 8343 ist das jetzige Patent Nr. 46 805 (s. S. 750).

bestehend, dass an Stelle der in der Patentanmeldung B. 8343, Patentanspruch 1. genannten p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure („-merkaptansulfonsäure“) die p-Amidodiäthylanilinthiosulfonsäure und eventuell auch an Stelle des mit der Sulfonsäure zum Indamin zu kombinirenden Dimethylanilins die äquivalente Menge Diäthylanilin, Orthotoluidin oder α-Toluylendiamin verwendet wird.

2. Verfahren zur Darstellung von methylenblauähnlichen Farbstoffen der Thioningruppe: Dimethyldiäthyl-, Dimethyltolu-, Diäthyldimethyl-, Tetraäthyl-, Diäthyltolu- und Dimethylamidotolu-thioninchlorid, darin bestehend, dass an Stelle des im Patentanspruch 2. der Patentanmeldung B. 8343 genannten, in kaltem Wasser unlöslichen, schwefelhaltigen Derivats des Dimethylphenylengrüns eines der im Patentanspruch 1. der vorliegenden Anmeldung genannten analogen Indaminthiosulfonate zur Verwendung kommt.

D. R.-P. Nr. 46938 vom 3. Juli 1888. — **Dr. Eugen Lellmann.** — **Verfahren zur Darstellung von Indaminen, Indophenolen und Farbstoffen der Safranin- und Methylenblau-Gruppe aus p-Amidophenylpiperidin.**

Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, dass das durch Reduktion des p-Nitrophenylpiperidins erhaltene p-Amidophenylpiperidin [1]) sich in vielen Beziehungen dem p-Amidodimethylanilin ähnlich verhält.

Insbesondere gestattet es, wie dieses, die Darstellung von Indaminen und Indophenolen durch gemeinsame Oxydation mit Aminen und Phenolen. Die so erhaltenen Indamine lassen sich ihrerseits wieder nach bekannter Methode in Safranin überführen. Durch Behandlung mit Oxydationsmitteln in Gegenwart von Schwefelwasserstoff oder Thiosulfaten entstehen schwefelhaltige Derivate aus der Methylenblau-Gruppe.

In Nachstehendem wird zunächst die Darstellung der durch gemeinsame Oxydation des p-Amidophenylpiperidins mit Anilin, o-Toluidin, Dimethylanilin, α- und β-Naphtol sich bildenden Indamine, bezw. Indophenole, sowie die Anwendung der genannten Piperidinbase zur Darstellung von safranin- und methylenblauähnlichen Farbstoffen beschrieben.

I. Indamine.

In eine kalte Lösung von 10 kg salzsaurem p-Amidophenylpiperidin und 4,85 kg salzsaurem Anilin in 1500 l Wasser lässt man langsam unter Umrühren eine Lösung von 7,38 kg Kaliumbichromat einfliessen, wobei die anfangs auftretende Rothfärbung bald in einen grünen bis blauen Ton umschlägt. Auf Zusatz von Chlorzink und Kochsalz scheidet sich dann das Indamin als blaugrüner Niederschlag ab. Dasselbe ist leicht veränderlich und lässt sich nicht im trockenen Zustande aufbewahren.

Aehnliche Indamine erhält man, wenn man in obiger Vorschrift das salzsaure Anilin durch 5,35 kg o-Toluidin oder 5,8 kg Dimethylanilinchlorhydrat ersetzt. Das Dimethylanilin-Indamin scheidet sich als kupferglänzende Masse ab, welche beim Trocknen matt und glanzlos wird.

II. Indophenole.

Zur Darstellung eines Indophenols aus α-Naphtol mischt man 5,4 kg α-Naphtol, gelöst in überschüssiger verdünnter Natronlauge, mit einer

[1]) Ber. 20, 680.

0,5 proc. wässerigen Lösung von 10 kg salzsaurem p-Amidophenylpiperidin und lässt langsam unter Umrühren zu der alkalischen Flüssigkeit 49,3 kg Ferricyankalium, gelöst in Wasser, hinzufliessen, wobei sofort die Abscheidung des blauen Indophenols erfolgt. Nach beendigter Oxydation übersättigt man schwach mit Salzsäure, filtrirt den dadurch bräunlich gewordenen flockigen Niederschlag ab und wäscht ihn anhaltend bis zur Entfernung der anhaftenden Säure mit Wasser, schliesslich unter Zusatz von etwas Ammoniak. Hierbei nimmt der Farbstoff seine ursprüngliche blaue Farbe wieder an. Im trockenen Zustande zeigt das Indophenol schwachen Kupferglanz und löst sich mit blauer Farbe in Alkohol und Essigsäure.

In ganz analoger Weise erhält man ein Indophenol aus β-Naphtol. Dasselbe ist in Alkalien bedeutend leichter löslich als die α-Verbindung und liefert mehr rothstichige Lösungen in Alkohol und Essigsäure.

Beide Indophenole lassen sich auch in schwach essigsaurer Lösung durch Oxydation mit Eisenchlorid gewinnen.

III. Piperidinsafranin.

Zur Darstellung eines Farbstoffs aus der Safraningruppe werden 10 kg p-Amidophenylpiperidin in 20 kg Salzsäure von 32 Proc. und 2000 l Wasser gelöst und vermischt mit einer Lösung von 11,5 kg Anilin, 50 kg Essigsäure von 20 Proc. und 600 l Wasser. Man lässt darauf bei ungefähr 5° C. 25 kg Kaliumbichromat, gelöst in 400 l Wasser, einlaufen.

Nach 24stündigem Stehen wird die Mischung aufgekocht, filtrirt, der Farbstoff durch Kochsalz gefällt, abfiltrirt und durch Umlösen in siedendem Wasser, Filtriren und Aussalzen weiter gereinigt. Dieses Safranin färbt bläulichrothe Nüancen.

IV. Piperidinblau.

Dieser dem Methylenblau analoge Farbstoff wird erhalten, wenn man eine wässerige Lösung von 10 kg salzsaurem p-Amidophenylpiperidin mit Salzsäure stark ansäuert, eine Lösung von 6,4 kg Schwefelwasserstoff in Wasser zufügt und dann unter Umrühren eine Lösung von 20 kg Eisenchlorid zufliessen lässt. Der blaue Farbstoff wird mit Kochsalz und Chlorzink gefällt, filtrirt und durch Umlösen in Wasser und Fällen mit Kochsalz und Chlorzink weiter gereinigt. Er färbt ähnlich wie Methylenblau, aber grünstichiger.

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Indaminen aus p-Amidophenylpiperidin einerseits und Anilin, beziehungsweise Orthotoluidin oder Dimethylanilin andererseits, darin bestehend, dass man die genannten Komponenten in Form ihrer neutralen salzsauren Salze zu gleichen Molekülen mischt und in kalter, wässeriger Lösung durch Zusatz eines löslichen Chromates oxydirt.

2. Verfahren zur Darstellung von Indophenolen aus p-Amidophenylpiperidin einerseits und α- bezw. β-Naphtol andererseits, darin bestehend, dass man die genannten Komponenten zu gleichen Molekülen mischt und entweder in alkalischer Lösung durch Ferricyankalium oder in essigsaurer Lösung durch Eisenchlorid oxydirt.

3. Verfahren zur Darstellung eines Farbstoffes aus der Safranin-Gruppe, darin bestehend, dass man das nach dem Patentanspruch 1. darstellbare Indamin aus p-Amidophenylpiperidin und Anilin durch ein zweites, bei seiner

Darstellung hinzugesetztes Molekül Anilin, nachherigem Stehenlassen und Aufkochen in den Safraninfarbstoff umwandelt.

4. Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffes aus der Methylenblaugruppe, darin bestehend, dass man eine verdünnte kalte, und freie Salzsäure enthaltende Lösung von p-Amidophenylpiperidin in Gegenwart von Schwefelwasserstoff mit einer Eisenchloridlösung bis zum Vorwalten der letzteren versetzt und den Farbstoff durch Kochsalz und Chlorzink abscheidet.

Die erste eingehende wissenschaftliche Untersuchung von Lauth's Violett und Caro's Methylenblau wurde im Jahre 1879 von A. Koch [1]) ausgeführt. Dieser Chemiker beobachtete, dass von den drei isomeren Phenylendiaminen nur die p-Verbindung einen Farbstoff liefert; er analysirte die Base und eine Reihe von Salzen des Violetts und fand, dass der ersteren die Formel $C_{12}H_{10}N_3S$ (oder nach Koch wahrscheinlicher $C_{24}H_{20}N_6S_2$) zukommt und nahm an, dass der Körper sich nach folgender Gleichung bildet:

$$4\,C_6H_4(NH_2)_2 + 2\,SH_2 + 5\,O = C_{24}H_{20}N_6S_2 + 2\,NH_3 + 5\,H_2O.$$

Koch machte also bereits darauf aufmerksam, dass die Bildung des Farbstoffs unter Abspaltung von Ammoniak erfolgt.

Das Methylenblau besitzt nach den Analysen von Koch die Zusammensetzung $C_{16}H_{18}N_4S$ und wird seine Konstitution durch die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_3\begin{cases}N(CH_3)_2\\ N\end{cases} \\ \;| \qquad\quad \| \\ S \qquad\quad \| \\ \;| \qquad\quad \| \\ C_6H_3\begin{cases}N\\ N(CH_3)_2\end{cases} \end{array}$$

ausgedrückt.

Diese Auffassung wurde auch in der ersten Auflage dieses Werkes [2]) acceptirt, jedoch dabei gleichzeitig darauf aufmerksam gemacht, dass — nach einer Privatmittheilung — der Farbstoff nur drei Atome Stickstoff enthalten soll.

Letzteres konnte, die Richtigkeit der Analysen des Lauth'schen Violetts vorausgesetzt, auch darum vermuthet werden, weil die Bildung und das Verhalten des Methylenblaus dem des Lauth'schen Violetts ganz analog ist und ausserdem bekannt war, dass das Violett durch Behandeln mit Jodmethyl in blaue Farbstoffe übergeht.

Mit Sicherheit wurde die Frage nach der Zusammensetzung der beiden Farbstoffe von A. Bernthsen [3]) in einer Reihe von Abhandlungen beantwortet. Dieser Chemiker lieferte gleichzeitig sehr beachtenswerthe Untersuchungen über die Konstitution der Farbstoffe und

---

[1]) Ber. (1879) 12, 592 (Methylenblau); (1879) 12, 2069 (Lauth's Violett); vergl. auch die Dissertation von Koch. — [2]) 1. Aufl., S. 1046. — [3]) Ber. (1883) 16, 1025, 2896; (1884) 17, 611, 2854, 2857, 2860; Ann. (1885) 230, 73.

lehrte überdies eine neue Methode zur Darstellung des Lauth'schen Violetts kennen, deren Anwendung er sich durch ein Patent [1]) schützte.

Das Resultat der Beobachtungen von Bernthsen ist kurz folgendes. Die Muttersubstanz des Violetts und Methylenblaus ist das

$$\text{Thiodiphenylamin: } C_{12}H_9NS = \begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \quad \diagdown \\ S \qquad NH, \\ | \quad \diagup \\ C_6H_4 \end{array}$$

welches durch Erhitzen von Diphenylamin mit Schwefel erhalten wird. Wird dasselbe mit starker Salpetersäure behandelt, so wird dasselbe nitrirt und gleichzeitig oxydirt, und es entstehen dabei zwei isomere Dinitrothiodiphenylaminsulfoxyde: $C_{12}H_7N_3SO_5$, von denen das eine (α-) sich aus der Salpetersäure ausscheidet, während das andere (β-) in der Mutterlauge bleibt und erst auf Zusatz von Wasser ausfällt. Wird die α-Verbindung mit Zinn und Salzsäure reducirt, so entsteht ein Diamidothiodiphenylamin, welches mit dem Reduktionsprodukt des Lauth'schen Violetts identisch ist und welches durch Oxydation in dieses Violett übergeht. Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass dem α-Dinitrodiphenylaminsulfoxyd, dem daraus erhaltenen Reduktionsprodukt und dem Violett folgende Formeln zukommen:

$$\begin{array}{l} C_6H_3\left\{\begin{matrix}[4]NO_2\\ [1]\quad\end{matrix}\right. \\ [2] \\ SO \qquad \Big\} NH \\ [2] \\ C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]\quad\\ [4]NO_2\end{matrix}\right. \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_3\left\{\begin{matrix}[4]NH_2\\ [1]\quad\end{matrix}\right. \\ [2] \\ S \qquad \Big\} NH \\ [2] \\ C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]\quad\\ [4]NH_2\end{matrix}\right. \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_3\left\{\begin{matrix}[4]NH_2\\ [1]\quad\end{matrix}\right. \\ [2] \\ S \qquad \Big\} N \\ [2] \qquad\quad | \\ C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]\quad\\ [4]\quad\end{matrix}\right. NH_2Cl \end{array}$$

(α-Dinitrothiodiphenylaminsulfoxyd) (Leukoviolett) (Lauth's Violett)

Da nun das Leukoviolett und das Reduktionsprodukt des Methylenblaus (Methylenweiss) durch Behandeln mit Jodmethyl in dasselbe Jodmethylat von der Formel $C_{19}H_{27}N_3SJ_2$ verwandelt werden, so ergeben sich mit grosser Wahrscheinlichkeit für das Methylenweiss und das Methylenblau folgende Konstitutionsformeln [2]):

$$\begin{array}{l} C_6H_3\left\{\begin{matrix}[4]N(CH_3)_2\\ [1]\quad\end{matrix}\right. \\ [2] \\ S \qquad \Big\} NH \\ [2] \\ C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]\quad\\ [4]N(CH_3)_2\end{matrix}\right. \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_3\left\{\begin{matrix}[4]N(CH_3)_2\\ [1]\quad\end{matrix}\right. \\ [2] \\ S \qquad \Big\} N \\ [2] \qquad\quad | \\ C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]\quad\\ [4]\quad\end{matrix}\right. N(CH_3)_2.Cl \end{array}$$

(Leukomethylenblau) (Methylenblau)

---

[1]) D. R.-P. Nr. 25150. — [2]) Vergl. Möhlau, Ber. 16, 2728; 17, 102; Erlenmeyer, Ber. 16, 2857.

Hiermit steht im Einklange, dass nach den Analysen von Bernthsen sowohl das Leukomethylenblau als auch das Methylenblau nur drei Atome Stickstoff enthalten.

Die Formeln, welche Nietzki[1]) für das Lauth'sche Violett und das Methylenblau aufgestellt hat, entsprechen den von ihm gegebenen Indaminformeln (s. S. 706):

$$N \begin{cases} C_6H_3{-}NH_2 \\ \quad > S \\ C_6H_3{=}NH_2Cl \end{cases} \qquad N \begin{cases} C_6H_3{-}N{=}(CH_3)_2 \\ \quad > S \\ C_6H_3{=}N{=}(CH_3)_2Cl \end{cases}.$$

(Lauth'sches Violett) (Methylenblau)

Lauth's Violett:

$$C_{12}H_{10}N_3SCl = NH_2.C_6H_3 \begin{Bmatrix} N \\ S \end{Bmatrix} C_6H_3.NH_2Cl.$$

Es ist bereits oben mitgetheilt worden, dass Lauth[2]) im Jahre 1876 den Farbstoff nach zwei Methoden darstellen lehrte, nämlich durch Oxydation des Thio-p-phenylendiamins, welches er durch Erhitzen gleicher Theile p-Phenylendiamin und Schwefel auf 150 bis 180° erhielt und durch Oxydation von salzsaurem p-Phenylendiamin in Gegenwart von Schwefelwasserstoff. Letzteres Verfahren, das heute gewöhnlich als Lauth'sche Reaktion bezeichnet wird, ist nach dem Entdecker weit vortheilhafter, als das zuerst angegebene. A. Koch[3]) analysirte (1879) das Violett und gab der Base die Formel $C_{24}H_{20}N_6S_2$. Die Konstitution ist später von Bernthsen[4]) aufgeklärt worden, indem es demselben gelang, das aus Diphenylamin und Schwefel gebildete Thiodiphenylamin in die Leukobase des Violetts umzuwandeln. Die Base des Lauth'schen Violetts wurde als Thionin bezeichnet, wonach die ganze Klasse der damit zusammenhängenden Farbstoffe den Namen hat.

Darstellung. 1. Aus p-Phenylendiamin. Nach der von Lauth mitgetheilten Vorschrift wendet man auf 20 g salzsaures p-Phenylendiamin an:

4000 ccm . . . . Schwefelwasserstoffwasser,
20 g . . . . Salzsäure und
500 ccm . . . . zehnprocentige Eisenchloridlösung.

Der Farbstoff scheidet sich ab und wird durch Abfiltriren, Auswaschen mit Salzwasser und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Der Farbstoff (salzsaures Salz) wird bei der Darstellung in Form von kantharidenglänzenden, oft in einander verschlungenen Krystallen, die durch Umkrystallisiren leicht zu reinigen sind, er-

[1]) Chemie der organischen Farbstoffe. S. 134; vergl. R. Nietzki und Richard Otto, Ber. (1888) 21, 1736. — [2]) Compt. rend. (1876) 82, 1441; vergl. die anderen Literaturangaben. S. Anm. — [3]) Ber. (1879) 12, 2069. — [4]) Ber. (1884) 17, 611.

halten. Die Verbindung ist leicht mit schön violetter Farbe in Wasser und Alkohol löslich; reducirende Agentien, wie Schwefelwasserstoff und Natriumthiosulfat entfärben die Lösungen; durch schwache Oxydationsmittel und schon durch den Sauerstoff der Luft wird die ursprüngliche Farbe wieder hergestellt, während starke Oxydationsmittel die Verbindung vollständig zerstören. Säuren, Alkalien und Salze bewirken Abscheidung des Farbstoffs; der durch Säuren erzeugte Niederschlag löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels mit rein blauer Farbe wieder auf.

Die freie Base des Farbstoffs wird durch Versetzen einer verdünnten, wässerigen Lösung des salzsauren Salzes mit überschüssigem Ammoniak in kleinen, braunschwarzen, krystallwasserfreien Blättchen erhalten, welche in Alkohol und Wasser weniger löslich sind als das salzsaure Salz. Wird die Farbbase mit geschmolzenem essigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid behandelt, so entsteht eine fast weisse Acetylverbindung, welche aus Alkohol in nicht deutlich ausgebildeten Krystallen erhalten werden konnte (Koch).

Anilin wirkt auf den Farbstoff ein und verwandelt ihn in einen blauen in Alkohol löslichen, in Wasser unlöslichen Körper. Aldehyd, Jodmethyl etc. verwandeln das Violett in blaue Farbstoffe, die in Wasser löslich sind und sich auf der Faser leicht fixiren lassen (Lauth).

Salze. Einige Verbindungen der Violettbase mit Säuren und Doppelsalze wurden bereits von Lauth dargestellt. Genauere Untersuchungen liegen von A. Koch vor, dessen Angaben aber insofern einer Korrektur bedürfen, als dieser Chemiker den Formeln der Salze die Zusammensetzung der Base $C_{24}H_{20}N_6S_2$ zu Grunde legte, während sie nach Bernthsen die Zusammensetzung $C_{12}H_9N_3S$ besitzt.

Das salzsaure Salz: $C_{12}H_9N_3S.HCl + 2H_2O$, welches bereits oben beschrieben ist, verliert sein Krystallwasser bei 100°. — Das Chlorzinkdoppelsalz, welches nach Koch die auffällige Zusammensetzung $C_{24}H_{20}N_6S_2.2HCl + ZnCl_2 + H_2O$, also gemäss den neueren Untersuchungen $C_{12}H_9N_3S.HCl + \frac{1}{2}ZnCl_2 + \frac{1}{2}H_2O$, besitzt, bildet rothbraune, grünlich schimmernde haarförmige Krystalle. — Das Quecksilberchloriddoppelsalz soll nach Koch die Zusammensetzung $C_{24}H_{20}N_6S_2.2HCl.HgCl_2$, also jetzt: $C_{12}H_9N_3S.HCl + \frac{1}{2}HgCl_2$ haben. — Das saure Sulfat krystallisirt mit $\frac{1}{2}H_2O$ in kleinen, spiessigen, grün metallglänzenden Nadeln. — Das Nitrat: $C_{12}H_9N_3S.HNO_3 + 2H_2O$, bildet braune Nadeln mit grünlichem Flächenschimmer. — Das Oxalat: $(C_{12}H_9N_3S)_2.C_2O_4H_2 + 4H_2O$, bildet dunkelgrüne Nadeln.

Homologe des Lauth'schen Violetts.

Lauth giebt an, dass man ein rötheres Violett erhält, wenn man statt von Anilin, von o-Toluidin ausgeht. Bei Anwendung von p-Toluidin wird ein violettrother Farbstoff erhalten.

Methylenblau [B]:

$$C_{16}H_{18}N_3SCl = N(CH_3)_2.C_6H_3\begin{Bmatrix}N\\S\end{Bmatrix}C_6H_3N(CH_3)_2Cl.$$

Der Farbstoff kommt auch unter den Bezeichnungen Aethylenblau [O], Methylenblau DBB [M] in den Handel und bildet das Chlorhydrat oder Zinkchloriddoppelsalz des Tetramethylthionins. Als letzteres hat er die Zusammensetzung: $2(C_{16}H_{18}N_3SCl).ZnCl_2 + H_2O$.

Bildung. Nach dem Patent Nr. 1886 der Badischen Anilin- und Sodafabrik[1]) bildet sich das Methylenblau sowohl durch Oxydation eines Gemenges von salzsaurem Amidodimethylanilin und Schwefelwasserstoff als auch durch Behandlung des aus Amidodimethylanilin erhaltenen Oxydationsproduktes[2]) mit Schwefelwasserstoff. Es verdient darauf aufmerksam gemacht zu werden, dass zum Theil bereits bei der Reduktion des Nitrosodimethylanilins mit Schwefelwasserstoff Schwefel eintritt und Leukomethylenblau entsteht.

Das von Oehler nach dem Patent Nr. 24 125 ausgeübte Verfahren[3]) beruht auf der Ueberführung von Nitrosodimethylanilin in einer Lösung von koncentrirter Schwefelsäure (von 1,4 specif. Gew.), mit Schwefelzink in die Leukobase des Methylenblaus und Oxydation der letzteren zu Methylenblau.

Von diesen beiden technisch ausgeführten Verfahren ist das der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, welche nach dem Patent Nr. 38 573 und dessen Zusätzen arbeiten, verschieden. Nach demselben wird der Farbstoff nicht aus 2 Mol. Nitrosodimethylanilin, resp. Amidodimethylanilin, sondern nur aus 1 Mol. dieses Körpers, resp. einem daraus hergestellten schwefelhaltigen Körper und 1 Mol. Dimethylanilin hergestellt. Dieses ursprünglich von C. Roth als Patent angemeldete Verfahren hat neuerdings in theoretischer Beziehung durch A. Bernthsen[4]) sehr interessante Aufklärungen erfahren und zu einem weiteren Verfahren geführt. Das Wesentliche dieser Verfahren beruht auf folgenden Thatsachen. Durch Oxydation von p-Amidodimethylanilin in Gegenwart von unterschwefligsaurem Natron oder durch Einwirkung von unterschwefliger Säure auf das rothe Oxydationsprodukt des p-Amido-

---

[1]) Vergl. S. 726; über die technische Darstellung vergl. O. Mühlhäuser, Dingl. (1886) **262**, 371 ff. — [2]) Ber. (1879) **12**, 2071. — [3]) Ueber die Fabrikation von Methylenblau nach diesem Verfahren vergl. O. Mühlhäuser, Dingl. (1886) **262**, 371. — [4]) Vergl. Patente Nr. 45 839 und 46 805 und die Patentanmeldungen F. 3798 und B. 8871; ferner Ann. (1889) **251**, 1 ff.

dimethylanilins: $C_6H_4\left\{\begin{array}{l}N(CH_3)_2\\|\\NH\end{array}\right.$, entsteht die p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure:

$$C_8H_{12}N_2S_2O_3 = C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]\,N(CH_3)_2\\ [3]\,S.SO_3H,\\ [4]\,NH_2\end{array}\right.$$

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l}N(CH_3)_2\\NH_2\end{array}\right. + HS.SO_3H + O = H_2O + C_6H_3\left\{\begin{array}{l}N(CH_3)_2\\NH_2\\S.SO_3H\end{array}\right..$$

Dieselbe dient zur Herstellung von Methylenblau nach zwei Methoden. 1) Die Thiosulfosäure wird mit Dimethylanilin und Chromat zunächst zu der unlöslichen Verbindung: $N\left\{\begin{array}{l}C_6H_3{<}\begin{array}{l}N(CH_3)_2\\S-SO_3\end{array}\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{array}\right\}$ (Tetramethylindaminthiosulfonat) oxydirt. Beim Kochen der letzteren mit Chlorzinklösung entsteht Schwefelsäure und Leukomethylenblau, welches zu Methylenblau oxydirt wird. 2) Die Thiosulfosäure wird durch Reduktion in das p-Amidodimethylanilinmerkaptan [1]):

$C_8H_{12}N_2S = C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]\,N(CH_3)_2\\ [3]\,SH\\ [4]\,NH_2\end{array}\right.$, bezw. durch Säuren etc. in das entsprechende Bisulfid: $(C_8H_{11}N_2S)_2$, verwandelt. Durch Oxydation des Gemisches einer dieser Verbindungen mit Dimethylanilin durch Chromat entsteht ein wasserlösliches grünes Indamin: $2\,C_{16}H_{19}N_3S.HCl + ZnCl_2$, das Tetramethylindaminsulfid: $N{<}\begin{array}{l}C_6H_3{<}\begin{array}{l}N(CH_3)_2\\S-\end{array}\\C_6H_4-N(CH_3)_2\end{array}$, welches sich durch Stehen oder Erwärmen der Lösung in Leukomethylenblau, resp. Methylenblau umwandelt.

Das Methylenblau bildet ein dunkelgrünes oder rothbraunes bronzeglänzendes Pulver. In Wasser ist es leicht mit blauer Farbe löslich; von Alkohol wird es weniger leicht gelöst. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zur wässerigen Lösung tritt keine Veränderung ein. Natronlauge bewirkt in der wässerigen Lösung violettere Färbung; auf Zusatz von viel und koncentrirter Natronlauge fällt ein schmutzig violetter Niederschlag aus. Von koncentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit grüner Farbe gelöst; beim Verdünnen mit

---

[1]) Derselbe Körper entsteht durch Reduktion des Methylenroths: $C_8H_9N_2S_2Cl = C_6H_3\left\{\begin{array}{l}N(CH_3)_2Cl\\|\\N{>}S\\S\end{array}\right.$, welches bei der Darstellung des Methylenblaus aus Amidodimethylanilin, Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff als Nebenprodukt gebildet wird; vergl. Ann. (1889) 251, 19.

Wasser wird die Lösung blau. Reduktionsmittel führen den Farbstoff in die Leukobase über. Oxydationsmittel stellen die Farbe wieder her.

Nach J. H. Stebbins[1]) zeigen Lauth's Violett und Methylenblau vor dem Spektroskop folgende Erscheinungen. Beide Farbstoffe liefern erst bei einer Verdünnung von 1 : 400 000 ein Spektrum mit scharf abgegrenzten Absorptionsstreifen. Lauth's Violett besitzt ein Spektrum mit einem Absorptionsstreifen, welcher sich von C 43 bis D 54 erstreckt (bei Einstellung der Linie D auf Theilstrich 50 der Skala). Dieselbe Lösung, durch Ammoniak alkalisch gemacht, zeigt einen nur von C 44 bis D 51 reichenden Streifen. Der dunkelste Theil liegt in beiden Fällen ungefähr bei der Linie D. Säuert man mit Salzsäure an, so reicht der Streifen von C 43 bis D 50. Behandelt man die Lösung mit Kalilauge und Silbernitrat, so verschwindet das Absorptionsband völlig. — Methylenblau zeigt zwei Absorptionsbänder; ein sehr dunkles, welches von B 32 bis C 36 reicht, und ein blasses von C 42 bis C 46. Alkalischmachen und Ansäuern verändert das Spektrum nicht; ebensowenig Behandeln mit Kalilauge und Silbernitrat. In letzterem Umstand liegt ein bequemes Mittel, beide Farbstoffe neben einander zu erkennen. Beobachtet man eine Lösung, welche beide Farbstoffe enthält, so fällt der Streifen von Lauth's Violett mit dem schwächeren Bande des Methylenblau zusammen. Behandelt man dann mit Kalilauge und Silbernitrat, so verschwindet das Band des violetten Farbstoffes und das Spektrum des Methylenblau bleibt allein zurück.

Anwendung. Das Methylenblau dient im wesentlichen zum Färben von gebeizter Baumwolle. Nach Angabe der Badischen Anilin- und Sodafabrik verfährt man in folgender Weise:

Tannirte Baumwolle wird abgewunden, durch eine Brechweinsteinlösung gezogen, wieder abgewunden, durch eine Seifenlösung gezogen, gewaschen und in das kalte Färbebad gebracht; letzteres wird allmählich zum Kochen erhitzt und dabei nach und nach Farbstofflösung zugegeben. Das Bad kann vollständig ausgezogen werden. Für dunkle Nüancen wird nach der Brechweinsteinpassage statt der Seife ein schwaches Eisenvitriolbad benutzt und dadurch dem Blau eine dunkle Unterlage gegeben. Der Farbstoff ist das solideste Baumwollenblau. Seide färbt sich im reinen Seifenbad. Wolle kann unter Zusatz von etwas Borax gefärbt werden. Die Farben sind aber auf Seide und Wolle nicht so ächt wie auf Baumwolle. Jute färbt sich direkt. Leder, welches mit Tannin gegerbt ist, erhält sowohl mit der Farblösung gebürstet, als in die Farbflotte eingelegt, sehr schöne und ächte Farben. Zum Nüanciren des Methylenblau auf Baumwolle können Methylgrün, Methylviolett und Safranin verwendet werden.

---

[1]) J. of. Am. S. 1884, 304.

Neununddreissigstes Kapitel.

Eurhodine. — Neutralviolett. — Neutralroth. — Safranine. — Phenosafranin. — Safranin. — Girofle. — Fuchsia. — Amethyst. — Safranisol. — Mauveïn. — Magdalaroth. — Neutralblau. — Basler Blau.

d. Eurhodine und Safranine.

Geschichtliches[1]. Substanzen aus der Gruppe der Safranine gehören zu den ältesten künstlichen Farbstoffen, denn wahrscheinlich ist das 1856 von W. H. Perkin[2]) entdeckte Mauveïn zu jener Körperklasse zu rechnen. Dieser jetzt nur in ganz beschränktem Maassstabe hergestellte Farbstoff giebt auf Seide ein röthliches Violett. Bei seiner Darstellung erhielt W. H. Perkin[3]) später in den alkalischen Mutterlaugen als Nebenprodukt einen rothen Farbstoff, der jedoch keine technische Verwendung erlangte. Perkin nannte ihn Pink[4]) und erwähnte, dass er auch zuweilen als Safranin[5]) bezeichnet werde.

Derselbe Farbstoff ist aber vermuthlich schon früher bei Beginn der Anilinfarbenindustrie häufig beobachtet, erwähnt und zum Gegenstand von Patenten gemacht worden. David Price[6]) erhielt z. B. einen Farbstoff Roseïne durch Oxydation von Anilin mit Schwefelsäure und Bleisuperoxyd, welcher wohl mit Safranin identisch war.

Die eigentliche zielbewusste Darstellung des Safranins, sowie dessen Name rührt von Felix Duprey her, welcher die Oxydation der Mauveïne durch Baryumsuperoxyd[7]) und das Erhitzen von

---

1) Eine Anzahl interessanter Mittheilungen über diesen Gegenstand verdanke ich Herrn Dr. H. Caro. — 2) Proc. of Royal Soc. 35, 717; Jahresb. 1863, 420; Ann. (1864) 131, 202. — 3) Chem. News (1861) 3, 348; Wagner's Jahresb. 1869, 572. — 4) Chem. News (1869) 19, 181. — 5) Chem. News (1870) 22, 80; vergl. auch Perkin's Untersuchungen über das Parasafranin, Chem. Soc. J. 35, 771. — 6) Engl. Pat. 1288 $\frac{59}{}$; Schützenberger-Schröder, Farbstoffe. S. 442. — 7) Girard et de Laire, Traité des dérivés de la houille, p. 616.

Anilin in eisessigsaurer Lösung mit Bleinitrat 1865 in Frankreich patentirte. Das letztere Verfahren führte in den Händen von Duprey während dessen Aufenthalt bei Monnet in La Plaine allerdings zu keinen praktischen Ergebnissen, gab aber wohl den Anstoss zu ähnlichen erfolgreicheren Versuchen mit Nitriten in der Schweiz. Wie es scheint, war es Lotz in Basel, welcher 1868 Safranin zuerst fabrikmässig darstellte und als Saflorsurrogat für Baumwolle und Seide zur Verwendung brachte. Gleichzeitig oder bald darauf wurde der Artikel von Bindschedler u. Busch und Durand und Huguenin aufgenommen. In Deutschland wurde das Safranin zuerst 1871 durch H. Caro fabrikmässig dargestellt. Er bediente sich zunächst der Duprey'schen Methode, welche jedoch nur unbefriedigende Ausbeute gab. Hierauf stellte er die später von Nietzki (s. unten) beschriebenen isomeren Amidoazotoluole dar und erhielt aus dem p-Toluidin-azo-o-toluidin und dem o-Toluidin-azo-o-toluidin durch Erhitzen derselben in essigsaurer Lösung mit wenig Salpetersäure im Wasserbade eine reichliche Safraninausbeute. Die p-o-Verbindung lieferte ein einheitliches, durch Salzsäure fällbares Safranin.

Bei Poirrier[1]) wurde der Farbstoff durch Oxydation des aus rohem Anilin (Gemenge von Anilin mit Orthotoluidin) hergestellten Gemisches von Amidoazobenzol und Amidoazotoluol mit Arsensäure dargestellt.

Jedoch war die Ausbeute an Farbstoff nach diesem Verfahren eine sehr geringe. Bessere Resultate erhielten A. W. Hofmann und A. Geyger[2]) 1872 bei der Anwendung von Chromsäure als Oxydationsmittel.

Letztere theilten ferner mit, dass sie weder aus reinem Anilin noch aus festem Toluidin, noch aus einer Mischung von reinem Anilin und festem Toluidin Safranin erhalten hätten, wohl aber aus reinem flüssigem Toluidin vom Siedepunkt 198°. Hiernach erschien das Safranin als ein Toluidinderivat. Die Zusammensetzung des Chlorhydrats wurde $C_{21}H_{21}N_4Cl$ gefunden.

A. W. Hofmann und A. Geyger wiesen auch auf den Zusammenhang zwischen Safranin und Mauveïn hin und erklärten, dass letzteres vielleicht ein phenylirtes Safranin sein könnte:

$$C_{27}H_{25}N_4Cl = C_{21}H_{20}(C_6H_5)N_4Cl.$$

Dieses wird nach ihnen dadurch wahrscheinlich, dass Safranin beim Kochen mit Anilin einen violetten Farbstoff liefert, und dass

1) Wurtz, Progrès de l'industrie des matières colorantes 1876, 119; vergl. Girard, Ber. (1872) 5, 531. — 2) Ber. (1872) 5, 531; Wagner's Jahresb. 1872, 654.

Safranin und Mauveïn mit koncentrirten Säuren nahezu dieselben Farbenreaktionen zeigen.

Inzwischen (1868) war von Schiendl[1]) aus α-Naphtylamin ein rother Farbstoff, das Magdalaroth, erhalten worden, welches später (1886) von P. Julius[2]) als ein Glied der Safraninreihe erkannt wurde.

Erst einige Jahre nach den Veröffentlichungen von A. W. Hofmann und A. Geyger, nämlich im Jahre 1877, wurde die Untersuchung des Safranins aus Toluidin wieder aufgenommen. Bereits die Letztgenannten[3]) hatten die Einwirkung von salzsaurem Anilin, Toluidin und α-Naphtylamin auf eine alkoholische Lösung von Diazoamidotoluol aus p-Toluidin in alkoholischer Lösung bei 150° studirt, in der Erwartung, dass — wenigstens aus dem Anilinsalz und dem etwa durch Umlagerung aus Diazoamidotoluol sich bildenden Amidoazotoluol — Fuchsin entstehen könnte. Letzteres war jedoch unter den gefärbten Reaktionsprodukten nicht nachweisbar.

R. Nietzki[4]) setzte diese Versuche mit dem aus o-Toluidin erhaltenen Amidoazotoluol, dem aus salzsaurem Anilin und p-Diazoamidotoluol gebildeten p-Toluidin-azo-anilin und dem aus salzsaurem o-Toluidin und p-Diazoamidotoluol erzeugten p-Toluidin-azo-o-toluidin fort und erhitzte diese Verbindungen mit salzsaurem Anilin, resp. o-Toluidin und p-Toluidin und Alkohol auf 160°. In keinem Falle erhielt er Rosanilin oder homologe Farbstoffe, sondern Substanzen, welche sich dem Magdalaroth oder Safranin in ihrem Verhalten näherten. Namentlich löste sich der aus Anilinchlorhydrat und o-Amidoazotoluol (o-Toluidin-azo-o-toluidin) gebildete Farbstoff in Salzsäure mit blauer Farbe. Auch lieferten sämmtliche Produkte beim Kochen mit Zinkstaub farblose Reduktionsprodukte, welche sich bereits an der Luft wieder zu den ursprünglichen Farbstoffen oxydirten.

Dass sich bei der Einwirkung von salzsaurem o-Toluidin auf das aus o-Toluidin gebildete Amidoazotoluol in weingeistiger Lösung beim Erhitzen auf 150 bis 200° thatsächlich Safranin bildet, wurde darauf von O. N. Witt[5]) bestätigt. Letzterer hatte nämlich gefunden, dass die von A. W. Hofmann und A. Geyger (s. o.) für nothwendig erklärte Oxydation des mit salpetriger Säure behandelten Toluidins unterbleiben kann.

In den Mutterlaugen der Safranindarstellung fand er salzsaures o-Toluidin und salzsaures Toluylendiamin und nahm demgemäss an, dass bei der Safraninbildung 1 Mol. Amidoazotoluol und 1 Mol. o-Toluidin unter Freiwerden von 4 Atomen Wasserstoff zusammentreten:

---

[1]) Ber. (1869) **2**, 375. — [2]) Ber. (1886) **19**, 1365. — [3]) Ber. (1872) 5, 476. — [4]) Ber. (1877) **10**, 668. — [5]) Ber. (1877) **10**, 874.

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[2]C\left\{\begin{array}{l}H\\H\\\boxed{HH}\end{array}\right.\\ [1]N\\ \quad\|\end{array}\right. \qquad \left.\begin{array}{l}\\ \\ \end{array}\right\} N[1]C_6H_4[2]CH_3 = 4H + C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[2]CH_2\\ [1]N\\ \quad\|\end{array}\right. \left.\begin{array}{l}\\ \\ \end{array}\right\} N[1]C_6H_4[2]CH_3.$$

$$C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]N\left\{\begin{array}{l}\boxed{HH}\end{array}\right.\\ [3]C\left\{\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right.\\ [4]NH_2\end{array}\right. \qquad\qquad C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]N\\ [3]CH_2\\ [4]NH_2\end{array}\right.$$

(Amido-azo-toluol) (o-Toluidin) (Safranin)

Die freiwerdenden vier Wasserstoffatome reduciren ein zweites Molekül Amidoazotoluol zu γ-Toluylendiamin und o-Toluidin, so dass die Safraninbildung nach folgender Gleichung verläuft:

$$2\,C_{14}H_{15}N_3 + C_7H_9N.HCl = C_7H_9N.HCl + C_{21}H_{20}N_4 + C_7H_6(NH_2)_2.$$

Es wird daher dieselbe Menge o-Toluidin wiedergewonnen, und es würden kleine Mengen desselben genügen, um beliebig viel Amidoazotoluol in Safranin umzuwandeln.

Eine von der Witt'schen Anschauungsweise abweichende Konstitutionsformel wurde 1879 dem Safranin von W. H. Perkin[1]) gegeben, nämlich:

$$\begin{array}{ll} C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[2]CH_2.NH\\ \qquad\quad |\\ [1]N \quad\; C_6H_4\end{array}\right. \\ \qquad\quad \| \qquad\quad | \\ C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]N \quad\; CH_2\\ \qquad\quad |\\ [2]CH_2.NH\end{array}\right. \end{array}$$

Derselbe untersuchte auch den bei der Oxydation des käuflichen Mauveïns mit Essigsäure und Bleisuperoxyd entstehenden rothen Farbstoff, bezeichnete denselben als Parasafranin und nahm für ihn die Konstitutionsformel:

$$\begin{array}{l} C_6H_4\left\{\begin{array}{l}CH_2.N\\ N \quad\;\; |\end{array}\right.\\ \qquad\;\; \| \quad\; C_6H_4 \quad \text{an.}\\ C_6H_4\left\{\begin{array}{l}N \quad\;\; |\\ CH_2.NH\end{array}\right.\end{array}$$

In demselben Jahre veröffentlichte O. N. Witt[2]) eine Notiz über die jetzt übliche, damals bereits in der Technik von einigen Fabriken eingeführte Darstellungsmethode des Safranins, welche in der Oxy-

---

[1]) Chem. soc. Journ. (1879) 35, 717; Jahresb. 1879, 1163. — [2]) Ber. (1879) 12, 939.

dation einer Mischung von p-Toluylendiamin mit Toluidin (erhalten durch Reduktion von Amidoazotoluol und Zinkstaub) besteht.

Diese Angaben wurden 1880 wesentlich von R. Bindschedler[1]) vervollständigt. Derselbe theilte mit, dass das p-Diamidotoluol das beste Ausgangsmaterial für das Safranin sei, und dass man durch gemeinsame Oxydation einer verdünnten Lösung von 1 Mol. des Chlorhydrats dieses Körpers mit 2 Mol. salzsaurem Anilin, o-Toluidin oder p-Toluidin mit Kaliumdichromat nach dem Absättigen mit Soda und Filtriren eine sehr intensiv gefärbte Safraninlösung erhielt. In analoger Weise entsteht durch gemeinsame Oxydation einer kochenden wässerigen Lösung von 1 Mol. Dimethylphenylendiamin mit 2 Mol. Anilin ein dem Safranin ähnlicher Farbstoff, dessen alkoholische Lösung stark fluorescirt, und welcher Seide fuchsinroth mit zinnoberrother Fluorescenz färbt. Durch Oxydation von 1 Mol. Dimethylphenylendiamin mit 2 Mol. Dimethylanilin in der Kälte in Gegenwart von Chlorzink entsteht ein grüner, schön krystallisirender Farbstoff, welcher beim Erhitzen seiner wässerigen Lösung mit salzsaurem Anilin einen rothvioletten Farbstoff liefert, welcher sich gegen Reagentien wie Safranin verhält.

Eine genauere Vorschrift zur Darstellung des Safranins wurde sodann zuerst 1882 in der ersten Auflage dieses Werkes[2]) nach einer Privatmittheilung der Firma Bindschedler und Busch gegeben.

Dieselbe lautete:

10 kg . . . . Natronsalpeter und
5 „ . . . . Stärkemehl

werden innig gemischt und in einen Gasentwickelungsapparat von Steingut gebracht. Durch ein U-förmig gebogenes Rohr lässt man langsam

20 kg . . . . Schwefelsäure von 50° B.

zufliessen. Der Gasentwickelungsapparat steht in kochendem Wasser. Der Zufluss der Schwefelsäure wird so regulirt, dass die Gasentwickelung circa 16 Stunden dauert. Das sich entwickelnde Gas wird in

30 kg . . . . Anilin[3]) (o-toluidinhaltiges)

eingeleitet und letzteres beständig abgekühlt. Hierauf wird das so erhaltene amidoazobenzol- und amidoazotoluolhaltige Anilin mit

30 kg . . . . Salzsäure von 20°

versetzt, und unter beständigem Umrühren werden langsam

6 kg . . . . Zinkstaub

eingetragen. Das Reduktionsprodukt wird dann in

circa 2000 Liter . . . kochendes Wasser

---

[1]) Ber. (1880) 13, 207. — [2]) S. 527. — [3]) Dasselbe muss möglichst frei von p-Toluidin sein und circa 70 Proc. o-Toluidin enthalten; theils wird es direkt dargestellt, theils wendet man die échappés von der Fuchsinbereitung an.

gebracht und durch sorgfältige Filtration von Harz befreit. Unter beständigem Kochen lässt man nun eine kochende Lösung von

23 kg . . . . Kaliumdichromat in
200 Liter . . . Wasser

langsam einfliessen. Sodann wird die Lösung mit Kalkmilch übersättigt und die immer siedend gehaltene Lösung sorgfältig filtrirt. Aus der Lösung wird hierauf durch Versetzen mit sehr viel Kochsalz das Safranin niedergeschlagen und durch die Filterpresse abfiltrirt. Abgetrocknet stellt diese Masse schliesslich das Handelsprodukt dar.

Im Nachtrag desselben Werkes [1]) findet sich darauf nach einer Privatmittheilung von E. Nölting die Mittheilung, dass man statt salpetrige Säure in das o-Toluidin zu leiten in der Weise verfährt, dass man 2 Mol. Oel (o-toluidinhaltiges Anilin) mit 1 Mol. Salzsäure und 1 Mol. Natriumnitrit behandelt, das Reaktionsprodukt hierauf mit etwas salzsaurem o-Toluidin oder salzsaurem Anilin versetzt und ein bis zwei Tage stehen lässt. Hierauf wird, wie oben, mit Zinkstaub und Salzsäure reducirt und die neutral gemachte Lösung wie oben angegeben oxydirt.

Inzwischen waren von O. N. Witt, Nietzki und Bindschedler für die Aufklärung der Konstitution des Safranins wichtige Beobachtungen gemacht worden. Zunächst ergab sich die Unrichtigkeit der obigen Safraninkonstitutionsformeln aus dem Umstande, dass O. N. Witt [2]) bereits im Jahre 1878 ein Safranin aus p-Phenylendiamin und Anilin hergestellt hatte. Ein Muster dieses Phenosafranins war auf der Pariser Ausstellung von 1878 vertreten.

Ferner hatte, wie bereits oben erwähnt wurde, R. Bindschedler durch Oxydation von 1 Mol. Dimethyl-p-phenylendiamin mit 2 Mol. Anilin einen dem Safranin ähnlichen Farbstoff erhalten. Hieraus ergab sich, dass die Methylgruppen (des o-Toluidins) bei der Bildung des Safraninmoleküls keine Rolle spielen konnten.

O. N. Witt hatte ferner beobachtet, dass Safranine entstanden bei der Oxydation von 1 Mol. p-Phenylendiamin mit 2 Mol. Anilin oder 2 Mol. o-Toluidin oder 1 Mol. Anilin und 1 Mol. o-Toluidin oder 1 Mol. Anilin und 1 Mol. p-Toluidin oder 1 Mol. o-Toluidin und 1 Mol. p-Toluidin, jedoch nicht — entgegen der obigen Angabe von R. Bindschedler — aus 1 Mol. p-Phenylendiamin und 2 Mol. p-Toluidin. Er gab ferner an, dass alle Safraninfarbstoffe sich in zwei Phasen bilden. Bei kalter Oxydation entstehen nämlich blaue, grüne oder violette Substanzen, welche unbeständig sind und beim Erhitzen theilweise in die rothen Safranine übergehen.

R. Nietzki [3]) bestätigte und erweiterte diese Beobachtungen. Er erhielt safraninartige Körper aus p-Phenylendiamin, 1. mit 2 Mol. Anilin, o-Toluidin oder m-Toluidin, 2. mit 1 Mol. Anilin, o-Toluidin

[1]) S. 1049. — [2]) J. chem. ind. (1882) 1, 255. — [3]) 1. Aufl. dieses Buches (1882) S. 1049; Ber. (1883) 16, 465.

oder m-Toluidin und 1 Mol. p-Toluidin, 3. mit 1 Mol. Mono- oder Dimethylanilin und 1 Mol. eines primären Monamins beliebiger Stellung, nicht aber mit sekundären oder tertiären Basen oder mit p-Toluidin allein.

Er gab ferner an, dass das Diäthyl-p-phenylendiamin sich dem Dimethyl-p-phenylendiamin (s. o.) analog verhält und durch Oxydation mit primären Monaminen etc. Safranine liefert.

Dabei machte er die bemerkenswerthe Beobachtung, dass der durch Oxydation von 1 Mol. Amidodiäthylanilin und 2 Mol. Anilin entstehende Farbstoff nicht identisch, sondern mit dem aus 1 Mol. p-Phenylendiamin, 1 Mol. Diäthylanilin und 1 Mol. Anilin gebildeten isomer ist.

Die Nüance beider Farbstoffe ist sehr ähnlich; auch sonst sind die Unterschiede in ihren Eigenschaften nicht gross, sie unterscheiden sich aber namentlich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Chlorhydrate in salzsäurehaltigem Wasser.

Eine neue, für die Konstitution der Safranine wichtige Beobachtung machte R. Nietzki dann weiter insofern, als er fand, dass diese Farbstoffe sich durch Oxydation eines Gemisches gleicher Moleküle p-Diamidodiphenylamin und eines primären Monamins bilden. Somit war konstatirt, dass die Safranine als Diphenylaminderivate aufzufassen sind.

Da nun dem obigen p-Diamidodiphenylamin die Konstitutionsformel $NH\begin{cases}[1]C_6H_4[4]NH_2\\ [1]C_6H_4[4]NH_2\end{cases}$ zukommt, so schien die Annahme berechtigt, dass auch im Safranin zwei Monaminreste mit ihren Benzolkernen an ein Stickstoffatom gebunden sind.

Nietzki zeigte weiter, dass auch das von Bindschedler (s. o.) durch Oxydation eines Gemenges von p-Amidodimethylanilin und Dimethylanilin erhaltene Grün (Dimethylphenylengrün, Bindschedler's Grün) ein Diphenylaminderivat sei und gab dem Farbstoff (als Jodid) die Formel:

$$\begin{matrix} N(CH_3)_2 -C_6H_4 \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\qquad N. \\ N(CH_3)_2J-C_6H_4 \diagup \end{matrix}$$

In ganz analoger Weise gab er dem aus Diamidodiphenylamin durch Oxydation entstehenden blauen Körper die Konstitutionsformel:

$$\begin{matrix} NH_2-C_6H_4 \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad N. \\ NH -C_6H_4 \diagup \end{matrix}$$

Vermuthlich war dieser Körper mit dem durch Oxydation eines Gemisches von p-Phenylendiamin und Anilin erhaltenen Blau

identisch, wenigstens lieferte letzteres bei der Reduktion Diamidodiphenylamin.

Mit den aus p-Phenylendiamin und Anilin, resp. Diamidodiphenylamin und aus Amidodimethylanilin erhaltenen Oxydationsprodukten brachte R. Nietzki das aus salzsaurem Nitrosodimethylanilin und m-Toluylendiamin entstehende Toluylenblau[1]) in Beziehung und gab dem letzteren die Formel:

$$(CH_3)_2NC_6H_4—\underset{\diagdown\diagup \atop NH}{N}—C_7H_6—NH_2.$$

Die weitere von R. Nietzki beobachtete Thatsache, dass durch Oxydation gleicher Moleküle Diäthyl-p-phenylendiamin, Diäthylanilin und Anilin ein Tetraäthylsafranin entsteht, sprach für die Existenz zweier Amidogruppen im Safraninmolekül. Ausserdem enthält das letztere, wie eine nähere Untersuchung des Phenosafranins lehrte, eine Ammoniumgruppe.

Die Analyse des Phenosafranins führte Nietzki zu der Formel $C_{18}H_{16}N_4$ für dasselbe.

Schliesslich stellte er als Resultat seiner Beobachtungen für diesen Farbstoff folgende Konstitutionsformel auf, welche ihn in naher Beziehung zu dem p-Rosanilin stehend erscheinen liess:

$$\begin{matrix} H_2N—C_6H_4\diagdown & & \diagup C_6H_4 \\ & N & | \\ H_2N—C_6H_4\diagup & & \diagdown N \\ & & H \quad Cl \end{matrix} \qquad \begin{matrix} H_2N—C_6H_4\diagdown & & \diagup C_6H_4 \\ & C & | \\ H_2N—C_6H_4\diagup & & \diagdown N—H \\ & & H \quad Cl \end{matrix}.$$

(Safraninchlorhydrat) (Rosanilinchlorhydrat)

Das (durch Lösung der doppelten Stickstoffverbindung und Eintreten von Wasserstoff gebildete) Leukosafranin betrachtete Nietzki als Triamidotriphenylamin: $N\begin{cases} C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.NH_2 \end{cases}.$

Hierauf theilte R. Bindschedler[2]) seine Beobachtungen ausführlicher mit. Er beschrieb zunächst das durch gemeinschaftliche Oxydation von 1 Mol. Dimethyl-p-phenylendiamin mit 1 Mol. Dimethylanilin entstehende Dimethylphenylengrün. Die daraus erhaltene Leukobase ist Tetramethyldiamidodiphenylamin: $NH\begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{cases}.$

Durch Oxydation des Dimethylphenylengrüns in Gegenwart von essigsaurem Anilin erhält man Tetramethylphenosafranin, dessen Analyse zu der Formel $C_{22}H_{22}N_4$ führte, welche mit der von Hofmann

---

[1]) O. N. Witt, Ber. (1879) 12 931. — [2]) Ber. (1883) 16, 864.

und Geyger für das Toluylensafranin gefundenen Formel $C_{21}H_{20}N_4$ übereinstimmt. Durch Oxydation von 1 Mol. Dimethyl-p-phenylendiamin und 2 Mol. Anilin mit Kaliumdichromat entsteht das Dimethylphenylensafranin $C_{20}H_{18}N_4$.

Dem aus p-Phenylendiamin und Anilin erhaltenen Phenylensafranin (Phenosafranin) kommt die Formel $C_{18}H_{14}N_4.HCl$ zu. Der Körper enthält demnach zwei Atome Wasserstoff weniger, als R. Nietzki (s. o.) annahm und entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + 2C_6H_5.NH_2 + O_4 = 4H_2O + C_{18}H_{14}N_4.$$

(Phenylendiamin) (Anilin) (Phenylensafranin)

Dem Leukophenylensafranin gab er die Formel $C_{18}H_{18}N_4$.

Die Zusammensetzung sämmtlicher Safranine lässt sich durch die Formel $C_nH_{2n-22}N_4$ ausdrücken.

R. Nietzki[1]) bemerkt hierzu, dass er bei erneuten Analysen des Phenosafranins für die Zusammensetzung desselben die Formel $C_{18}H_{12}N_4$ (statt früher $C_{18}H_{16}N_4$) gefunden habe und ferner, dass zur Reduktion des Safranins nicht vier — wie Bindschedler angiebt — sondern nur zwei Atome Wasserstoff nöthig seien.

Durch diese Untersuchung sowie die vorhergehende von Bindschedler war somit die von Nietzki aufgestellte Konstitutionsformel beseitigt. Ueber zwei isomere Monoäthylsafranine berichtete später W. Schweitzer[2]). Der als α-Monoäthylsafranin bezeichnete Körper entsteht durch Oxydation eines Gemenges von Monoäthyl-p-phenylendiamin mit 2 Mol. Anilin. Das β-Monoäthylsafranin wird durch Oxydation von p-Phenylendiamin, Anilin und Aethylanilin erhalten.

Auch diese interessante Beobachtung trug nichts zu der Aufklärung der Konstitution des Safranins bei, welche Frage dann schliesslich in unerwarteter Weise auf einem anderen Wege gelöst werden sollte.

Zunächst beobachtete O. N. Witt[3]), dass beim Erhitzen von Amidoazotoluol aus p-Toluidin[4]) (Schmelzp. 118,5°) mit salzsaurem α-Naphtylamin nicht — wie aus den Salzen anderer primärer Basen — komplicirtere indulinartige Farbstoffe entstehen, sondern neben p-Toluidin reichliche Mengen eines gelben Körpers von der Zusammensetzung $C_{17}H_{13}N_3$, welcher in seinem Verhalten an die Safranine erinnert. Analog verhalten sich alle Amidoazokörper, welche eine Amidogruppe in der Orthostellung zur Azogruppe besitzen gegen salzsaures α-Naphtylamin z. B. die von β-Naphtylamin sich ableiten-

---

[1]) Ber. (1884) 17, 226. — [2]) Ber. (1886) 19, 150; vergl. E. Nölting und A. Collin, Ber. (1884) 17, 267. — [3]) Ber. (1885) 18, 1119; (1886) 19, 441; vergl. ibid. (1886) 19, 914, 1719, 2791; (1887) 20, 571, 577, 1183; (1888) 21, 2418. — [4]) Vergl. S. 183.

den Azokörper oder auch alle Chrysoïdine. Die so erhaltenen Kondensationsprodukte bezeichnete Witt als Eurhodine. Dieselben stehen in naher Beziehung zu den von Hinsberg entdeckten Chinoxalinen und sind als Amidoderivate derselben aufzufassen. Dem aus α-Naphtylamin und Amidoazotoluol erhaltenen Amidonaphtyltoluchinoxalin gab er die Formel:

CH_3 N N

Ganz analoge Substanzen erhielt Witt durch Einwirkung von 1., 2., 4. Triamidobenzol (aus Chrysoïdin) auf Phenanthrenchinon, β-Naphtochinon, Benzil, Isatin, Glyoxal oder Dioxyweinsäure.

Andererseits erhielten V. Merz und C. Ris[1]) durch Erhitzen von Brenzkatechin mit o-Phenylendiamin auf 200 bis 210° das Phenazin:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\right\rangle C_6H_4,$$

welches sich mit dem Azophenylen von A. Claus[2]) als identisch erwies. Aus o-Toluylendiamin entstand in analoger Weise das Methylphenazin:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\right\rangle C_6H_3.CH_3.$$

Es gelang nun A. Bernthsen und H. Schweitzer[3]) nachzuweisen, dass das einfachste Glied der Toluylenrothreihe, welches durch Oxydation eines Gemenges von p-Phenylendiamin und m-Toluylendiamin gebildet wird, und welches mit den Safraninen in enger Beziehung steht, durch Eliminirung zweier Amidogruppen in Methylphenazin übergeht. Der Farbstoff war mithin als Diamidomethylphenazin: $(NH_2)C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\right\rangle C_6H_2\begin{cases}CH_3\\NH_2\end{cases}$ aufzufassen.

In ganz analoger Weise lieferte das Toluylenroth von O. N. Witt[4]) ein Dimethylamidomethylphenazin:

$$N(CH_3)_2—C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\right\rangle C_6H_3.CH_3,$$

---

[1]) Ber. (1886) **19**, 725, 2206. — [2]) Ann. (1873) **168**, 1. — [3]) Ann. (1886) **236**, 332; Ber. (1886) **19**, 2604. — [4]) Ber. (1879) **12**, 931.

und ergab sich demnach als Dimethyldiamidomethylphenazin:

N

CH_3

$(CH_3)_2N$ NH_2

N

Für das Toluylenblau Witt's[1]) stellten Bernthsen u. Schweitzer die Konstitution:

$$N\begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_2(CH_3)(NH_2)NH \end{cases} = $$

N CH_3

$(CH_3)_2N$ NH_2

N

H

auf.

Ehe Bernthsen und Schweitzer diese Untersuchungen zu Ende geführt, hatte bereits Bernthsen[2]) seine Anschauungen über die Konstitution der Safranine auf Grund des Zusammenhanges dieser Farbstoffe mit dem Toluylenroth ausgesprochen.

Von der Anschauung ausgehend, dass das Phenosafranin, resp. dessen Leukoverbindung durch Zusammenoxydiren gleicher Moleküle p-Diamidodiphenylamin und Anilin entstände, erklärte er sich diese Reaktion folgendermaassen:

$$NH_2.C_6H_3\overset{NH}{\underset{H\quad H}{H\quad\quad H}}C_6H_3.NH_2 \;(N.C_6H_5) - 4H = NH_2.C_6H_3\begin{matrix} NH \\ N \\ C_6H_5 \end{matrix}C_6H_3.NH_2.$$

(Leukophenosafranin)

Das Leukophenosafranin erschien hiernach als ein Diamidoderivat eines phenylirten Hydrophenazins.

Für den zwei Wasserstoffatome weniger enthaltenden Farbstoff (Phenosafranin) stellte er zwei Formeln auf:

$$N\begin{matrix} C_6H_3-NH_2 \\ \quad \\ C_6H_3-NH.HCl \end{matrix}N.C_6H_5 \quad \text{und} \quad N\begin{matrix} C_6H_3-NH_2 \\ \quad \\ C_6H_3-NH_2 \end{matrix}N<^{C_6H_5}_{Cl}.$$

I II

Zu Gunsten der ersteren schien die Analogie der Safraninfarbstoffe mit den Farbstoffen der Thioningruppe (Methylenblau) zu sprechen.

---

[1]) Ber. (1879) 12, 931. — [2]) Verhandl. d. naturh.-med. Vereins zu Heidelberg (1886) N. F. 3, Heft 5; im Auszuge mitgetheilt: Ber. (1886) 19, 2691; vergl. Ber. (1886) 19, 3258, Anmerkung.

Die zweifache Diazotirbarkeit des Phenosafranins sprach mehr für die Formel II, nach welcher der Farbstoff ein Diamidophenazoniumchlorid wäre, womit auch die Nichtfällbarkeit der Base mit Alkali ihre Erklärung fände. Immerhin war auf die Thatsache hinzuweisen, dass das Rosanilin, welches in seinen Salzen eine Imid- und zwei Amidgruppen enthält, eine Hexaazoverbindung zu bilden vermag.

Unterdessen war die Frage nach der Konstitution der Safranine auch durch eine Mittheilung von M. Andresen[1]) von neuem angeregt worden.

Anknüpfend an die obigen Mittheilungen von R. Nietzki, und an die über Methylenblau und Indophenole von A. Bernthsen[2]) und R. Möhlau[3]) wies M. Andresen auf die innigen Beziehungen jener Farbstoffe zu den Safraninen hin. Was die Entstehung der letzteren anbetrifft, so zeigte er, dass dieselben aus den von Witt und Nietzki (s. o.) erhaltenen Zwischenprodukten durch Oxydation in Gegenwart von primären Monaminen gebildet werden.

$$N\begin{cases} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2Cl \end{cases} + C_6H_5.NH_2 + O_2 = 2H_2O + C_{18}H_{15}N_4Cl.$$

Dem Phenosafranin ertheilte M. Andresen die Formel[4]):

$$C_6H_5N\begin{cases} C_6H_3\begin{cases} NH_2Cl \\ | \end{cases} \\ \qquad\quad >N \\ C_6H_3.NH_2 \end{cases},$$

für welche er eine Reihe von Gründen, welche experimentellen Thatsachen entnommen waren, anführte. Von diesen ist hier besonders hervorzuheben, dass man durch Oxydation von 1 Mol. p-Phenylendiamin, 1 Mol. o-Toluidin und 1 Mol. p-Toluidin nahezu quantitative Ausbeute an Safranin erhält. Das p-Toluidin wird dabei erst nach der Oxydation des Diamins mit dem o-Toluidin zugegeben. Beide Monamine lassen sich durch Anilin ersetzen; nur ist dann die Ausbeute etwas geringer. Das zweite Monamin muss ein primäres sein; sein Eintritt erfolgt unter Austritt von vier Atomen Wasserstoff. p-Toluidin als zweites Monamin angewendet, giebt die beste Ausbeute an Safranin. Das p-Diamin darf eine dialkylirte Amingruppe enthalten; ebenso darf das erste Monamin dialkylirt sein.

„Aehnlich wie beim Methylenblau der Schwefel scheint auch beim Safranin das zweite Monamin in die Orthostellungen zum die

[1]) Ber. (1886) 19, 2212. — [2]) Ann. (1885) 230, 73. — [3]) Ber. (1883) 16, 2843; (1885) 18, 2913. — [4]) Dieselbe ist mit der Formel I von Bernthsen (s. o.) identisch.

Kerne verbindenden Stickstoff einzugreifen. Hierfür spricht zunächst Folgendes: Die von O. N. Witt durch gemeinschaftliche Oxydation von Paradiaminen mit Metadiaminen zuerst dargestellten blauen Produkte (Toluylenblau) liefern bei der Oxydation für sich, also bei Abwesenheit eines dritten Amins, einen Safraninkörper. Da diese blauen Verbindungen sich nur dann glatt bilden, wenn das Metadiamin eine freie Parastellung in Bezug auf eine Amingruppe enthält, so ist anzunehmen, dass beispielsweise der Leukoverbindung des blauen Oxydationsproduktes von Dimethyl-p-phenylendiamin und m-Phenylendiamin die Konstitution:

NH

$(CH_3)_2N$ — NH_2

NH_2

zukommt, dass mithin eine Amidogruppe des Metadiamins in der Orthostellung zum die Kerne verbindenden Stickstoff steht, und dass nun weiter bei der Oxydation zum zugehörigen Safranin diese Amingruppe in die entsprechende Orthostellung des anderen Kerns eingreift. Die Konstitution des Toluylenroths von Witt, resp. seiner Leukoverbindung wäre alsdann durch folgendes Schema auszudrücken:

NH

CH_3

$(CH_3)_2N$ NH_2."

NH

R. Nietzki[1]) bemerkt hierauf zu den Publikationen von Bernthsen und Andresen, dass die von denselben für das Phenosafranin aufgestellten Formeln nicht allen Thatsachen Rechnung trügen.

Nach der Formel I (Andresen, Bernthsen) sei die Bildung einer Tetrazoverbindung aus dem Phenosafranin nicht zu erklären. Ferner sind nach dieser Formel zwar zwei isomere Diäthylsafranine:

I A.

$(C_2H_5)_2N—C_6H_3$

$C_6H_5N\langle \quad \rangle N$

$HCl.HN—C_6H_3$

und

I B.

$H_2N.C_6H_3$

$C_6H_5N\langle \quad \rangle N$

$Cl(C_2H_5)_2NC_6H_3$

möglich; von diesen sollte sich jedoch nur das eine (I B.) diazotiren lassen. Jedoch liefern beide leicht schön blaue, zweisäurige Diazoverbindungen.

Gegen die Formel II (Bernthsen) macht Nietzki geltend, dass nach derselben nicht zwei isomere Diäthylsafranine (s. o.) oder zwei

[1]) Ber. (1886) 19, 3017.

isomere Monoäthylsafranine existiren könnten. Auch habe er zwei Dimethylsafranine hergestellt, welche einen charakteristischen Unterschied im Krystallhabitus [1]) und in der Löslichkeit zeigten.

Schliesslich scheint es ihm nicht erwiesen, dass bei der Safraninbildung das zweite Monamin nur mit dem Stickstoff in den Diamidodiphenylaminrest eingreift. Um diese Frage experimentell zu entscheiden, schlägt er vor, zu untersuchen, ob Monamine mit besetzten Orthostellen z. B. das Mesidin und das Xylidin: $\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}H_2.\overset{3}{C}H_3$, bei der Oxydation mit Diamidodiphenylamin Safranin zu bilden im Stande sind.

Auch O. N. Witt [2]) sprach sein Bedenken gegen die Formeln I und II aus, indem er sich wesentlich auf dieselben Thatsachen, wie Nietzki, stützte. Gleich Bernthsen hält er das Phenosafranin für ein Diamidophenazoniumchlorid, giebt demselben aber eine asymmetrische Formel und erklärt sich die Bildung desselben (resp. dessen Leukoverbindung) folgendermaassen:

NH₂ ... = $2H_2$ + ...

(Leukosafranin)

Seine asymmetrische Formel für das salzsaure Phenosafranin stellt er der symmetrischen Formel von Bernthsen gegenüber:

(Formel von Witt) (Formel von Bernthsen)

---

[1]) Ber. (1886) **19**, 3164. — [2]) Ber. (1886) **19**, 3121.

Witt nahm demgemäss an, dass, entgegen der Anschauung von Andresen und Bernthsen, das zu dem Indamin hinzutretende zweite Monamin nicht allein mit dem Stickstoffatom, sondern auch mit einem Kohlenstoffatom des Benzolkerns in Bindung tritt, und zwar mit demjenigen, welches sich in Orthostellung zu dem mit der Amidogruppe des primären Monamins verbundenen Kohlenstoffatoms befindet.

Diese Anschauung musste sich aber nach Witt experimentell auf die von Nietzki vorgeschlagene Weise (s. o.) prüfen lassen.

R. Nietzki[1]) hat darauf zur Bestätigung der von Witt aufgestellten und von ihm acceptirten Safraninformel die sechs isomeren, ihrer Konstitution nach genau bekannten Xylidine, ferner das Mesidin, das feste Kumidin und das Isokumidin auf die Safraninbildung geprüft und die genannten Substanzen mit Diamidodiphenylamin zusammen oxydirt.

Die von ihm erhaltenen Resultate sind folgende. Es lieferten:

	NH_2	CH_3	CH_3	CH_3	
I	1	3	4		Safranin
II	1	2	3		Spuren Safranin
III	1	2	4		Safranin
IV	1	2	6		kein Safranin
V	1	2	5		kein Safranin
VI	1	2	5		kein Safranin
VII	1	2	4	5	Safranin
VIII	1	2	4	6	kein Safranin
IX	1	2	4	5	kein Safranin

Ganz richtig bemerkt hierzu R. Nietzki, dass sich aus seinen Versuchen ein bestimmtes Gesetz nicht ableiten lässt.

[1]) Ber. (1886) 19, 3165.

Auch A. Bernthsen[1]) ist dieser Ansicht. Da ihm jedoch die Verschiedenheit der zwei von Nietzki hergestellten Dimethylsafranine (s. o.) durch die Untersuchungen derselben von O. Lehmann (Beobachtung der Art des Krystallisirens unter dem Mikroskop) erwiesen zu sein scheint, so nimmt er jetzt auch mit O. N. Witt und R. Nietzki für das Phenosafranin die unsymmetrische Formel:

$$NH_2-C_6H_3\langle N \,|\, N \rangle C_6H_4, \quad NH_2-C_6H_4-N-Cl$$

oder — wie er hinzufügt — die im Sinne der Formel I (s. S. 775) vorgenommene Umformung an. Eine solche Umformung aber wäre folgende:

$$NH_2Cl.C_6H_3\langle N, N \rangle C_6H_4. \quad NH_2C_6H_4-N$$

O. N. Witt[2]) wies hierauf den Zusammenhang zwischen Eurhodinen (Amidoazinen) und Safraninen (Amidoderivate von Azoniumbasen) experimentell nach. Seine Methode besteht in der Einwirkung von Nitrosodimethylanilin und seinen Homologen auf primäre und sekundäre Amine mit besetztem Parapunkt. Von letzteren ist das β-Naphtylamin besonders geeignet. Lässt man auf dasselbe Nitrosodimethylanilin einwirken, so entsteht Dimethylphenylnaphteurhodin (Dimethylamidonaphtophenazin) nach folgender Bildungsgleichung:

$$3\,[N(CH_3)_2 \ldots NO] + 2\,[H_2N \ldots] = 3H_2O + [N(CH_3)_2 \ldots NH_2] + 2\,[N(CH_3)_2 \ldots N, N] \,.$$

Ersetzt man in dem Reaktionsgemisch das β-Naphtylamin durch entsprechende Mengen der von demselben sich ableitenden sekundären Basen, so entstehen die zugehörigen Azoniumbasen oder Safranine:

---

[1]) Ber. (1887) 20, 179. — [2]) Ber. (1888) 21, 719.

$$3\,\begin{array}{c}N(CH_3)_2\\ \bigcirc\\ NO\end{array} + 2\,\begin{array}{c}NHR\\ \bigcirc\bigcirc\end{array} = 3\,H_2O + \begin{array}{c}N(CH_3)_2\\ \bigcirc\\ NH_2\end{array} + 2\,\begin{array}{c}N(CH_3)_2\\ \bigcirc\\ R-N(Cl)\diagup N\\ \bigcirc\bigcirc\end{array}$$

Ganz analoge Resultate erhielten R. Nietzki und R. Otto[1]) bei der Einwirkung von Chinondichlorimid auf β-Naphtylamin, resp. auf Phenyl-β-naphtylamin.

Neutralviolett [C], [DH]:

$$C_{14}H_{15}N_4Cl = (CH_3)_2N[4]C_6H_3\left\{\begin{array}{c}[1]N[1]\\ |\\ [2]N[2]\end{array}\right\}C_6H_3[4]NH_2.HCl.$$

Dieser Farbstoff, welcher als das Chlorhydrat des Dimethyldiamidophenazins aufzufassen ist, wurde 1879 von O. N. Witt entdeckt. Er entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf m-Phenylendiamin.

Seine Darstellung ist in dem deutschen Patent Nr. 15272 vom 6. November 1880 beschrieben.

Dieses Patent lautet, wie folgt:

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Nitrosokörpern oder Chlorchinonimiden auf aromatische Metadiamine.

Inhalt: Das Verfahren beruht auf den Reaktionen, welche eintreten, sobald die Nitrosoderivate tertiärer aromatischer Amine oder der Phenole auf Metadiamine, speciell auf Phenylendiamin oder Toluylendiamin einwirken, beziehungsweise auf Oxydation der so erhaltenen Farbstoffe zu neuen Farbstoffen.

Durch Vermischen molekularer Mengen von Metaphenylendiamin und Nitrosodimethylanilinchlorhydrat in wässeriger Lösung und längeres Kochen dieser Mischung entsteht ein violetter Farbstoff. Dem heissen Gemisch wird so viel Säure, z. B. Salzsäure, allmählich zugesetzt, dass der gebildete Farbstoff in Lösung bleibt.

Sobald die von Zeit zu Zeit entnommenen Intensitätsproben keine Farbstoffvermehrung erkennen lassen, ist die Reaktion als beendet anzusehen. Anstatt des Kochens kann auch längeres Stehenlassen der Mischung mit oder ohne Zusatz von Oxydationsmitteln, mit oder ohne Durchleiten von Luft angewendet werden, die beim Kochen stattfindende Reaktion kann

---

[1]) Ber. (1888) 21, 1598.

durch Luftdurchleitung oder erhöhten Druck beschleunigt werden. In jedem dieser Fälle wird aus der erhaltenen Farbstofflösung der Farbstoff durch Zusatz von Salz als Chlorhydrat, oder durch Metallsalze als Doppelchlorid oder durch ein Alkali als freie Base niedergeschlagen, von der Mutterlauge getrennt und entweder für sich oder unter Zusatz einer Säure getrocknet. Das getrocknete Produkt wird in den Handel gebracht.

Ersetzt man in obigem Verfahren das Metaphenylendiamin durch das durch Reduktion von gewöhnlichem Binitrotoluol entstehende Metatoluylendiamin, so entsteht zunächst ein blauer Farbstoff, welcher durch längeres Kochen in einen wasserstoffärmeren rothen Farbstoff übergeht.

In ähnlicher Weise entstehen analoge Farbstoffe, aus Nitrosophenol und aromatischen Metadiaminen.

Dieselben Farbstoffe lassen sich auch erhalten durch gelinde Oxydation eines Gemisches von Metaphenylendiamin oder Toluylendiamin mit molekularen Mengen von p-Amidodimethylanilin oder p-Amidophenol in wässeriger Lösung. Doch ist die Anwendung der Nitrosokörper ökonomischer. Statt der genannten Nitrosokörper können auch die sogenannten Chinonchlorimide verwendet werden, welche entstehen, wenn wässerige Chlorkalklösung auf Amidophenolchlorhydrate oder auf die Chlorhydrate der Paradiamine einwirkt. Versetzt man die mit Chlorkalklösung bis zur Gelbfärbung behandelte Lösung von einem Molekül Paraphenylendiaminchlorhydrat mit einer Lösung von zwei Molekülen Metaphenylendiamin oder Metatoluylendiamin, so findet alsbald und besonders bei gelindem Erwärmen Bildung blauer und violetter Farbstoffe statt, die durch die beim Kochen erfolgende Veränderung in die rothen Farbstoffe übergehen.

Patentansprüche: 1. Bereitung von Farbstoffen durch Einwirkung von Nitrosokörpern und insbesondere Nitrosodimethylanilin und Nitrosophenol, auf Metaphenylendiamin und seine Homologen oder Substitutionsprodukte, oder durch Oxydation eines Gemisches von Paramidodimethylanilin oder Paramidophenol mit Metaphenylendiamin, seinen Homologen oder Substitutionsprodukten.

2. Ueberführung der so erhaltenen Farbstoffe in andere durch Stehenlassen, Erwärmen oder Kochen unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck, mit oder ohne Durchleitung von Luft oder durch Einwirkung von Oxydationsmitteln oder anderen zur Wasserstoffentziehung geeigneten Verbindungen.

3. Die Erzeugung derselben und analoger Farbstoffe durch die Einwirkung der Chlorchinonimide auf aromatische Metadiamine unter denselben Verhältnissen wie sie für die Nitrosokörper angegeben sind.

Das Neutralviolett bildet ein grünlichschwarzes Pulver, dessen Staub die Schleimhäute heftig reizt. In Wasser ist es leicht mit violetter Farbe löslich, auf Zusatz von wenig Salzsäure wird die Farbe dieser Lösung nur wenig verändert; viel Salzsäure färbt sie blau. Natronlauge fällt aus der wässerigen Lösung einen braunen Niederschlag. Von koncentrirter Schwefelsäure wird es mit grüner Farbe gelöst, diese Lösung färbt sich beim Verdünnen mit Wasser erst blau, dann violett.

Der Farbstoff färbt mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle rothviolett.

Neutralroth [C], [DH]:

$$C_{15}H_{17}N_4Cl = (CH_3)_2N[4]C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]N[1]\\ |\\ [2]N[2]\end{matrix}\right\}C_6H_2\left\{\begin{matrix}CH_3\\ NH_2.HCl\end{matrix}\right.$$

Der Farbstoff ist das Chlorhydrat des Dimethyldiamidotoluphenazins und wurde 1879 von O. N. Witt[1]), welcher ihn als Toluylenroth bezeichnete, zuerst dargestellt. Er entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf m-Toluylendiamin aus dem zuerst gebildeten Toluylenblau.

Darstellung. Vermischt man die mit warmem Wasser bereiteten und auf etwa 30° abgekühlten Lösungen von 36 g salzsaurem Nitrosodimethylanilin und 24 g m-Toluylendiamin in je $\frac{1}{2}$ Liter Wasser, so färbt sich das Gemisch unter Erwärmung intensiv grün. Die Farbe schlägt alsdann in Tiefblau um und aus der Lösung scheiden sich beim ruhigen Stehen zunächst warzige, später schön entwickelte, zu Rosetten vereinigte, flach prismatische, kupferbraun metallisch glänzende Krystalle aus. Der so erhaltene blaue Farbstoff Toluylenblau besitzt die Zusammensetzung

$$C_{15}H_{18}N_4.HCl + H_2O = N\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\ C_6H_2.(CH_3)(NH_2)NH.HCl\end{cases} + H_2O.$$

Wird die wässerige Lösung dieses Farbstoffs gekocht, so entsteht unter theilweiser Reduktion des Blaus zu dem entsprechenden Leukokörper:

$$NH\begin{cases}C_6H_4N(CH_3)_2\\ C_6H_2\left\{\begin{matrix}CH_3\\ (NH_2)_2\end{matrix}\right.\end{cases}$$ das Toluylenroth oder Neutralroth.

Das Neutralroth kommt als ein schwarzgrünes Pulver in den Handel, welches in Wasser leicht mit karmoisinrother Farbe löslich ist. Von Alkohol wird es leicht mit fuchsinrother Farbe und schwach braunrother Fluorescenz gelöst. Salzsäure färbt die wässerige Lösung des Farbstoffs etwas blauer, viel Salzsäure rein blau. Natronlauge bewirkt in der wässerigen Lösung einen gelbbraunen Niederschlag. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit grüner Farbe. Auf Zusatz von Wasser wird die Lösung erst blau, dann fuchsinroth.

Der Farbstoff färbt mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle bläulichroth.

Phenosafranin: $C_{18}H_{15}N_4Cl$.

Der auch als Phenylensafranin[2]) bezeichnete und als Safranin B extra [B] in den Handel kommende Farbstoff wurde 1878 von O. N. Witt[3]) entdeckt.

---

[1]) Ber. (1879) 12, 937; vergl. auch D. R.-P. Nr. 15272. — [2]) R. Bindschedler, Ber. (1883) 16, 870. — [3]) Katalog für die Pariser Weltausstellung von 1878; vergl. Ber. (1883) 16, 466. Anmerkung.

Er entsteht nach Nietzki[1]) durch Oxydation von 2 Mol. Anilin und 1 Mol. p-Phenylendiamin oder von gleichen Molekülen Anilin und p-Diamidodiphenylamin. Aus 3 kg Anilin wurden von R. Bindschedler[2]) 410 g Farbstoff (salzsaures Salz) erhalten.

Die Salze[3]) des Phenosafranins zeichnen sich durch ihre ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit aus.

Das Chlorhydrat: $C_{18}H_{15}N_4Cl$, bildet kantharidengrüne, flache Nadeln, welche schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind. Ein Zusatz von Salzsäure scheidet das Salz aus der Lösung fast völlig ab. Es ist hygroskopisch. Auf Zusatz von Platinchlorid zu der wässerigen Lösung scheidet sich ein rother, käsiger Niederschlag ab, welcher sich schnell in die prachtvoll goldglänzenden Blättchen des Platindoppelsalzes: $(C_{18}H_{15}N_4Cl)_2PtCl_4$, umwandelt.

Das Nitrat: $C_{18}H_{15}N_5O_3$, wurde von Nietzki aus dem Chlorhydrat durch Zersetzen desselben mit Silbernitrat dargestellt. Es ist in Alkohol und Wasser schwer löslich, in verdünnter Salpetersäure fast unlöslich und krystallisirt aus verdünnter wässeriger Lösung in grünen, metallisch glänzenden, mikroskopischen, orthorhombischen Blättchen, an denen die makrodiagonalen Ecken häufig gerade abgestumpft sind, so dass sie sechsseitig erscheinen.

Das Sulfat bildet lange, stahlblaue Nadeln.

Koncentrirte Schwefelsäure löst das Phenosafranin mit grüner Farbe; auf Zusatz von Wasser wird die Lösung erst blau, dann roth. Nach der Annahme von R. Nietzki[4]) beruht dieser Farbenwechsel, welcher allen Safraninen eigenthümlich ist, auf der Existenz von verschiedenen Salzen, welche mit Ausnahme des einsäurigen rothen, unbeständig sind. Umgekehrt wird eine verdünnte rothe wässerige Lösung von Safranin durch koncentrirte Schwefelsäure (oder Salzsäure) erst blau, dann grün gefärbt.

Wird das Sulfat des Phenosafranins mit der berechneten Menge Barythydrat zersetzt, und die erhaltene Lösung vorsichtig bei etwa 40° im Vakuum verdampft, so wird die Base des Phenosafranins: $C_{18}H_{16}N_4O$, als eine krystallinische in Wasser und Aether schwer, in Alkohol leicht lösliche Masse erhalten. Durch längeres Kochen des Phenosafranins mit alkoholischer Kalilauge, bis das Reaktionsprodukt von überschüssiger Salzsäure nicht mehr violett, sondern gelb gefärbt wird, entsteht unter Verlust von 2 Mol. Ammoniak und Ersatz der zwei Amidogruppen des Phenosafranins durch zwei Hydroxylgruppen Safranol: $C_{18}H_{10}(OH)_2N_2$.

---

[1]) Ber. (1883) 16, 466. — [2]) Ber. (1883) 16, 871. — [3]) Ber. (1883) 16, 467, 871. — [4]) Ber. (1883) 16, 468.

Reduktionsmittel führen das Phenosafranin zunächst in die Leukoverbindung über, welche bei längerer Einwirkung der Reduktionsmittel unter Abspaltung von Ammoniak weitere Zersetzung erfährt und Produkte[1]) liefert, welche noch genauerer Untersuchung bedürfen.

Durch Kochen des Phenosafranins (Chlorhydrat) mit trockenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht das in braunen Blättchen krystallisirende, in allen Lösungsmitteln fast unlösliche und nicht ohne Zersetzung schmelzende Diacetylderivat: $C_{18}H_{13}N_4(C_2H_3O)_2Cl$.

Durch Behandeln mit Natriumnitrit[2]) in verdünnter wässeriger Lösung lässt sich eine Amidogruppe des Phenosafranins diazotiren. In stark saurer Lösung wird auch die zweite Amidogruppe in die Diazogruppe umgewandelt.

Es gelingt mit Leichtigkeit, aus dem Phenosafranin eine Amidogruppe zu entfernen. Wird nämlich die Monodiazoverbindung mit Alkohol gekocht, so entsteht eine Base von der Zusammensetzung $C_{18}H_{13}N_3$, resp. $C_{18}H_{14}N_3Cl$, welche schwächere basische Eigenschaften als das Safranin besitzt.

Der Körper $C_{18}H_{13}N_3$ löst sich in Form seiner Salze in Wasser mit schön rother Farbe und giebt auf Wolle und Seide ein Roth, welches bedeutend bläulicher ist als das der Safranine. Die alkoholische Lösung ist völlig ohne Fluorescenz. Von koncentrirter Schwefelsäure wird er mit gelbbrauner, von mässig koncentrirter Salzsäure mit grüner Farbe gelöst. Beim Verdünnen schlägt die Farbe direkt in Roth um.

Safranin: $C_{21}H_{21}N_4Cl$ = [Strukturformel: N, CH_3, NH_2, CH_3, N, Cl, CH_3, NH_2]

Die Zusammensetzung des Farbstoffs, welcher auch als Safranin T [B], Safranin extra G [A], Anilinrosa etc. in den Handel kommt, früher auch Pink genannt wurde, ist verschieden, je nach dem angewandten Ausgangsmaterial. Im Allgemeinen benutzt man

[1]) R. Nietzki und R. Otto, Ber. (1888) 21, 1594. — [2]) Ber. (1883) 16, 469; (1886) 19, 3018; (1888) 21, 1590.

dafür ein sehr orthotoluidinreiches Oel (z. B. die Echappes der Fuchsinbereitung) oder man geht von nahezu reinem o-Toluidin aus und führt dasselbe zunächst mit salpetriger Säure in Amidoazotoluol über. Letzteres wird mit Salzsäure und Eisen oder Zinkstaub reducirt, wobei Toluylendiamin: $C_6H_3\begin{cases}[1]NH_2\\ [3]CH_3\\ [4]NH_2\end{cases}$, und o-Toluidin gebildet wird. Das erhaltene Reduktionsprodukt wird sodann mit Kreide neutralisirt [1]) und mit einer Lösung von Kaliumdichromat und mit Anilin, o-Toluidin oder p-Toluidin (je 1 Mol. der primären Base auf 1 Mol. Amidoazotoluol) versetzt. Man lässt circa 24 Stunden stehen und erhitzt dann das zuerst blaugrüne, später roth aussehende Gemisch unter Umrühren zum Kochen, filtrirt und fällt den Farbstoff aus dem Filtrat mit Kochsalz aus.

Aus dieser Beschreibung geht hervor, dass der Farbstoff, je nachdem er aus Toluylendiamin und o-Toluidin einerseits und Anilin, o-Toluidin oder p-Toluidin andererseits hergestellt worden ist, eine etwas andere Zusammensetzung haben muss. Bei der obigen Formel ist die Bildung aus o-Amidoazotoluol und o-Toluidin vorausgesetzt und bei der Konstitutionsformel die Anschauung von Witt zu Grunde gelegt. Durch Oxydation von Toluylendiamin mit o-Toluidin und p-Toluidin entsteht ein isomerer Farbstoff, mit o-Toluidin und Anilin der Farbstoff $C_{20}H_{19}N_4Cl$. Schliesslich wird aus p-Phenylendiamin mit Anilin und Toluidin ein Körper von der Zusammensetzung $C_{19}H_{17}N_4Cl$ erhalten.

Die Nüancen aller dieser Verbindungen zeigen geringe Unterschiede. Auch im Verhalten gegen Reagentien haben diese isomeren und homologen Substanzen keine charakteristischen Unterschiede.

Der Farbstoff bildet meist ein rothbraunes, in Wasser mit rother Farbe lösliches Pulver. In Alkohol liefert er eine rothe, gelbroth fluorescirende Lösung. Natronlauge ruft in der wässerigen Lösung einen braunrothen Niederschlag hervor. Von koncentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit grüner Farbe aufgenommen, welche beim Verdünnen mit Wasser durch Blau in Roth übergeht. Umgekehrt verwandelt sich auf Zusatz von koncentrirter Salzsäure oder besser noch von koncentrirter Schwefelsäure zu den Lösungen des Farbstoffs die rothbraune Farbe der Flüssigkeit in eine schön violette, die mit der Vermehrung der Säure tiefblau wird, um alsdann in Dunkelgrün und schliesslich in Lichtgrün überzugehen.

---

[1]) Durch Oxydation einer sauren Lösung von Toluylendiamin würde Toluchinon entstehen.

Landauer[1]) untersuchte die Absorptionsspektren dieser verschieden gefärbten Lösungen und fand, dass jede derselben ein verschiedenes Spektrum besitzt.

Salze des Safranins[2]).

Das salzsaure Safranin: $C_{21}H_{20}N_4.HCl$, ist ziemlich leicht in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether und koncentrirten Salzlösungen und bildet aus der wässerigen, mit Salzsäure versetzten Lösung feine, röthliche Krystalle. Seine alkoholische Lösung besitzt, wie auch die wässerige, eine intensiv rothgelbe Farbe und zeigt eine eigenthümliche Fluorescenz, welche etwas an die des Magdalaroths erinnert. Es bildet den Hauptbestandtheil des als braunrothes Pulver oder Paste in den Handel kommenden Farbstoffs. Zur Prüfung desselben wird eine Aschebestimmung gemacht und Probefärbung vorgenommen. Das Platindoppelsalz bildet ein gelbes, krystallinisches Pulver, welches in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich ist. Das salpetersaure Safranin löst sich sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und Alkohol und krystallisirt in rothbraunen Nadeln. Das Pikrat bildet braunrothe, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Nadeln. Das schwefelsaure Safranin ist in Wasser ziemlich löslich.

Beim Erhitzen des Safranins mit Anilin entsteht nach A. W. Hofmann und A. Geyger ein violetter Farbstoff.

Giroflé [DH]:

$$C_{24}H_{27}N_4Cl = (CH_3)_2N[5]C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} [2]N[2] \\ | \\ [1]N[1] \end{matrix} \right\} C_6H_2 \left\{ \begin{matrix} [4]CH_3 \\ [6]CH_3 \end{matrix} \right.$$

$$\diagup [1] \quad ClC_6H_2 \left\{ \begin{matrix} [2]CH_3 \\ [4]NH_2 \\ [5]CH_3 \end{matrix} \right.$$

Der Farbstoff entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf ein Gemenge von salzsaurem m-Xylidin mit salzsaurem p-Xylidin. Er kommt als braune Paste oder als graugrünes Pulver in den Handel, welches in Wasser mit fuchsinrother Farbe löslich ist. In Alkohol löst er sich mit rother Farbe. Salzsäure ruft in verdünnten Lösungen des Farbstoffs keine Veränderung hervor; koncentrirte Lösungen werden blau gefärbt. Auf Zusatz von Natronlauge zu der wässerigen Lösung entsteht ein rother Niederschlag, welcher in Wasser löslich ist. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser erst blau, dann roth wird.

Giroflé färbt mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle rothviolett; es wird im Kattundruck zum Nüanciren von Alizarinviolettdruckfarben benutzt.

---

[1]) Ber. (1878) 11, 1772. — [2]) A. W. Hofmann und A. Geyger, Ber. (1872) 5, 527.

Fuchsia [Bi]:

$$(CH_3)_2N[4]C_6H_3\left\{\begin{array}{c}[1]N[1]\\ |\\ [2]N[2]\end{array}\right\}C_6H_4,\qquad \begin{array}{l}\;\;|\diagdown\\ \;\;|\;\;Cl\\ C_6H_4.N(CH_3)_2\end{array}$$

entsteht nach R. Bindschedler[1]) durch Oxydation eines Gemenges gleicher Moleküle Dimethylphenylengrün und essigsaurem Anilin in der Hitze mit Kaliumdichromat.

Das Chlorhydrat ist sehr leicht in Alkohol und Wasser löslich. Das Nitrat: $C_{22}H_{22}N_4.HNO_3 + H_2O$, krystallisirt sehr gut. Der Farbstoff färbt violett. Seine alkoholische Lösung fluorescirt.

Amethyst [K]:

$$C_{26}H_{31}N_4Cl = (C_2H_5)_2N[4]C_6H_3\left\{\begin{array}{c}[1]N[1]\\ |\\ [2]N[2]\end{array}\right\}C_6H_4.\qquad \begin{array}{l}\;\;|\diagdown\\ \;\;|\;\;Cl\\ C_6H_4-N(C_2H_5)_2\end{array}$$

Das von R. Nietki[2]) entdeckte Diäthyl-paraamidophenyl-diäthylamidophenazoniumchlorid wurde eine Zeit lang von Kalle und Co. unter der Bezeichnung Amethyst in den Handel gebracht. Es entsteht durch Oxydation eines Gemenges gleicher Moleküle Diäthyl-p-phenylendiamin, Diäthylanilin und Anilin mit Kaliumdichromat. Reiner erhält man den Farbstoff, wenn man das durch Oxydation eines Gemenges von Diäthyl-p-phenylendiamin und Diäthylanilin erhaltene grüne Zwischenprodukt unter Zusatz von etwas Dichromat in wässeriger Lösung mit salzsaurem Anilin erhitzt.

Der Farbstoff bildet ein schwarzgraues, in Wasser mit rothvioletter Farbe lösliches Pulver. Als Chlorhydrat ist er sehr leicht in Wasser löslich; als Zinkdoppelsalz ist er schwer löslich und krystallisirt gut. Von Alkohol wird er mit fuchsinrother Farbe und braunrother Fluorescenz gelöst. Salzsäure ruft in der wässerigen Lösung eine blaue Färbung hervor. Natronlauge bewirkt in der wässerigen Lösung keine Veränderung. Von koncentrirter Schwefelsäure wird er mit grüner Farbe gelöst; beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung erst blau, dann blauviolett. Er wird weder von salpetriger Säure noch von Essigsäureanhydrid angegriffen. Auf Wolle und Seide erzeugt er eine violette Nüance, auf letzterer mit schöner Fluorescenz.

---

[1]) Ber. (1883) 16, 867. — [2]) Ber. (1883) 16, 472.

Safranisol [K]:

$$C_{20}H_{19}N_4O_2Cl = CH_3O[3]C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]N[1] \\ | \\ [2]N[2]\end{matrix}\right\}C_6H_3[4]NH_2. \quad (Cl \text{ an } N[1];\ [1]C_6H_3\left\{\begin{matrix}[4]NH_2 \\ [3]O.CH_3\end{matrix}\right.)$$

Dieser Farbstoff, welcher als p-Amido-m-methoxyphenyl-p-amido-m-methoxyphenazoniumchlorid aufgefasst werden kann, wurde eine Zeit lang von Kalle und Co. in den Handel gebracht.

Seine Herstellung war in dem jetzt erloschenen Patent Nr. 24229 vom 27. Oktober 1882 beschrieben.

Dieses Patent hatte folgenden Inhalt:

In analoger Weise wie das Safranin durch Oxydation eines Gemenges von Paradiaminen mit primären Monaminen der Benzolreihe (Anilin, Toluidin etc.) entsteht, stellen die Erfinder Farbstoffe durch Kombination der Paradiamine mit den amidirten Aethern der Phenole unter dem Einfluss oxydirender Mittel dar.

Es wirken in dieser Reaktion 1 Mol. des Paradiamins auf 2 Mol. des Amidophenoläthers ein.

Bei Anwendung von Paraphenylendiamin und Anisidin scheint der Process nach folgender Gleichung zu verlaufen:

$$C_6H_4(NH_2)_2 + 2\left(C_6H_4\left\{\begin{matrix}OCH_3 \\ NH_2\end{matrix}\right.\right) = C_{18}H_{12}N_4(OCH_3)_2 + 8H.$$

Statt der Paradiamine lassen sich deren Substitutionsprodukte, z. B. Dimethylparaphenylendiamin, oder auch solche Körper anwenden, welche durch Reduktion in Paradiamine übergehen, z. B. Nitrosodimethylanilin und Dichlorchinonimid. Bei Verwendung letzterer sind die Oxydationsmittel entbehrlich, da obige Körper selbst oxydirend wirken. Von den amidirten Phenoläthern sind hauptsächlich die Orthokörper (Orthoanisidin, Orthoamidophenetol, Orthoamidobutylphenol etc.) von Wichtigkeit; dieselben können jedoch zur Hälfte durch die entsprechenden Parakörper ersetzt werden. Ebenso lässt sich die Hälfte des Phenoläthers durch andere Monamine, z. B. durch Anilin, Toluidin oder Dimethylanilin ersetzen.

Ein derartiger Körper entsteht z. B. nach dem Schema:

$$C_6H_4(NH_2)_2 + C_6H_4\left\{\begin{matrix}OCH_3 \\ NH_2\end{matrix}\right. + C_6H_5NH_2 = C_{18}H_{13}OCH_3N_4 + 8H.$$

Farbstoffe dieser letzterwähnten Klasse stellten die Erfinder ebenfalls durch Oxydation eines Gemenges von je 1 Mol. des amidirten Phenoläthers mit 1 Mol. Paradiamidodiphenylamin $\left.\begin{matrix}NH_2C_6H_4 \\ NH_2C_6H_4\end{matrix}\right\}NH$, dar, welch letzterer Körper gewissermaassen als anilinsubstituirtes Paraphenylendiamin aufgefasst werden kann.

1. 18 kg salzsaures Paraphenylendiamin (oder die äquivalente Menge Toluylendiamin), 32 kg salzsaures Orthoanisidin werden mit 500 Liter Wasser zum Sieden erhitzt und in diese Lösung 20 kg Kaliumbichromat in Pulverform oder in Form der wässerigen Lösung eingetragen.

Man kocht zwei bis drei Stunden, fällt nach dem Erkalten den Farbstoff mit Kochsalz und reinigt ihn in bekannter Weise durch Umlösen und Aussalzen.

2. 18 kg salzsaures Paraphenylendiamin, 16 kg salzsaures Orthoanisidin, 13 kg salzsaures Anilin und 20 kg Kaliumbichromat werden wie in Beispiel 1 behandelt.

3. 27 kg salzsaures Paradiamidodiphenylamin, 16 kg salzsaures Orthoanisidin und 17 kg Kaliumbichromat werden wie in Beispiel 1 behandelt.

4. 24 kg Orthoanisidin werden mit 500 Liter Wasser zum Sieden erhitzt und in diese Lösung allmählich 18 kg Dichlorchinonimid: $C_6H_4\begin{cases}NHCl\\NHCl\end{cases}$, eingetragen. Die Flüssigkeit bleibt so lange im Sieden, bis eine herausgenommene Probe die gewünschte Nüance zeigt. Die weitere Verarbeitung geschieht wie bei Beispiel 1.

5. 18 kg Nitrosodimethylanilin werden unter den bei Beispiel 4 gegebenen Bedingungen mit 24 kg Orthoanisidin kombinirt.

Das Kaliumbichromat kann durch alle ähnlich wirkenden Oxydationsmittel (Bleisuperoxyd, Braunstein etc.) ersetzt werden. Die entstehenden Farbstoffe sind meist sehr schön roth und besitzen starke Fluorescenz. Die Nüance der aus den alkoholsubstituirten Diaminen gewonnenen Körper zieht sich etwas mehr ins Violette.

Mauveïn: $C_{27}H_{25}N_4Cl$ oder $(C_{27}H_{25}N_4)_2SO_4$.

Der auch als Rosolan [P] oder Chromviolett, früher auch als Malvenfarbe, Mauvedye, Anilinpurpur, Indisin, Anileïn, Violeïn, Anilinviolett, Perkin's Violett, Phenamin, Phenameïn, Purpurin, Tyralin oder Lydin bezeichnete Farbstoff ist von sehr grossem historischem Interesse, weil er der erste künstliche Anilinfarbstoff war, welcher in den Handel kam und besonders deswegen, weil, wie bereits S. 1 erwähnt wurde, seine Einführung den Anstoss zu der Theerfarbenindustrie gab. Heute wird der Farbstoff nur in sehr beschränktem Maassstabe hergestellt.

Dass Anilin mit einigen Reagentien charakteristische, violette oder blaue Farbenreaktionen zeigt, wurde bereits 1834 von Runge[1]) beobachtet, welcher das Anilin als Kyanol bezeichnet hatte, weil es mit Chlorkalk eine tief purpurviolette (*κυάνεος*) Färbung annimmt. Fritzsche[2]) erhielt aus Anilin mit Chromsäure dunkelgrüne, oder schwarzblaue Niederschläge.

Diese Farbenerscheinungen benutzte man als Reagens auf Anilin.

Im Jahre 1856 versuchte W. H. Perkin[3]) durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Allyl-toluidin Chinin darzustellen:

$$[2C_6H_4(CH_3)NH.C_3H_5 + O_3 = C_{20}H_{24}N_2O_2 + H_2O],$$

---

[1]) Pogg. Ann. (1834) 31, 65, 513; vergl. R. Schmitt, J. pr. Ch. (1878) N. F. 18, 195. — [2]) J. pr. Ch. (1840) 20, 454; vergl. Beissenhirtz, Ann. (1853) 87, 376; Chem. Centralbl. 1854, 351. — [3]) Zeitschr. f. Ch. 1861, 700; Ann. (1864) 131, 201; J. pr. Ch. (1869) 107, 61; Jahresb. 1879, 1163; Roscoe und Schorlemmer, Ausführliches Lehrbuch der Chemie II, 286.

erhielt jedoch nur einen schmutzig rothbraunen Niederschlag. Auch als Perkin diese Reaktion bei dem einfacher zusammengesetzten Anilin studirte und Anilinsulfat mit Kaliumdichromat zusammenbrachte, erhielt er einen wenig versprechenden schwarzen Niederschlag, dessen nähere Untersuchung jedoch zu der Entdeckung eines violetten Farbstoffes, des ersten Anilinfarbstoffes, führte. Perkin patentirte die Herstellung in England (26. August 1856) und stellte den Farbstoff, welcher zu verhältnissmässig sehr hohen Preisen in den Handel gebracht wurde, im Grossen dar.

Die Entdeckung Perkin's rief eine grosse Reihe von Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Oxydation des Anilins hervor.

Perkin bediente sich zur Darstellung des violetten Farbstoffs, (Indisin, Anilinviolett, Anilinpurpur, Phenamin, Mauvedye, Malvenfarbe, Mauveïn, Perkin's Violett genannt), wie schon oben erwähnt, der Chromsäure. Willm [1]) bezeichnete das mit Steinkohlennaphta und verdünntem Alkohol gereinigte Violett als Anileïn. Beale und Kirkham [2]) (engl. Pat. vom 13. Mai 1859) wendeten Chlorkalk an, ebenso Scheurer-Kestner [3]) (Phenameïn) und Depouilly und Lauth [4]) (franz. Pat. vom 27. Juni 1860). Williams [5]) (engl. Pat. vom 30. April 1859) bediente sich des Kaliumpermanganats. Kay [6]) (engl. Pat. vom 7. Mai 1859) benutzte Braunstein als Oxydationsmittel und benannte den Farbstoff Harmalin. Price [7]) bediente sich zur Bereitung seines Violins des Bleisuperoxyds (engl. Pat. vom 25. Mai 1859), bei Anwendung anderer Gewichtsverhältnisse entsteht mit demselben Reagens Purpurin oder Roseïn. Dale und Caro [8]) (engl. Pat. vom 26. Mai 1860) erhitzten ein neutrales Anilinsalz mit Kupferchlorid. Der Tyralin genannte Farbstoff entsteht nach Stark [9]) (engl. Pat. vom 8. Febr. 1861) bei der Oxydation von Anilin mit rothem Blutlaugensalz. Dasselbe Oxydationsmittel gebrauchte Guyot [10]) zu der Bereitung des Lydins.

Darstellung. Von den oben angeführten Oxydationsmitteln bediente man sich zu der Darstellung des Mauveïns vorzugsweise der Chromsäure.

Nach Perkin versetzt man eine kalte wässerige Lösung von schwefelsaurem toluidinhaltigem Anilin mit einer Lösung von so viel Kaliumdichromat, dass das Kali des letzteren Salzes mit der Schwefelsäure des ersteren neutrales schwefelsaures Kali bilden kann und überlässt das Gemenge circa 10 bis 12 Stunden sich selbst. Es bildet sich während dieser Zeit ein schwarzer Niederschlag, welcher abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und wiederholt mit leichtem Steinkohlentheeröl behandelt wird,

---

1) Chem. Centralbl. 1861, 69. — 2) Chem. Centralbl. 1860, 159. — 3) Ibid. 1861, 247; J. pr. Ch. (1861) 83, 226. — 4) Dingl. (1861) 159, 451. — 5) Chem. Centralbl. 1860, 359. — 6) Ibid. 1860, 160. — 7) Chem. Centralbl. 1860, 283. — 8) Zeitschr. f. Ch. 1861, 156. — 9) Chem. Centralbl. 1862, 303; Wagner's Jahresb. f. 1862, 563. — 10) Wagner's Jahresb. f. 1869, 573.

um beigemengte Harze zu entfernen. Aus dem Rückstand wird das Mauveïn durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol oder Holzgeist ausgezogen. Die Ausbeute beträgt 4 bis 5 Proc.

Scheurer-Kestner empfiehlt folgende Verhältnisse: 10 Thle. Anilin, eine koncentrirte Lösung von 8 bis 10 Thln. Kaliumdichromat und 5 Thln. Schwefelsäure vom specif. Gew. 1,84. Zum Ausziehen des von Harz durch Kohlenwasserstoff befreiten Rohproduktes ist an Stelle des Holzgeistes oder Aethylalkohols auch verdünnte Essigsäure vorgeschlagen worden.

Eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens, wie es in der Fabrik von Müller und Co. in Basel ausgeführt wurde, lieferte A. Schlumberger [1]). Derselbe berichtet darüber, wie folgt:

Unser Arbeitslokal enthielt von Anfang an zwölf grosse Kufen von 300 bis 400 Liter Inhalt, welche über drei Reihen ähnlicher, zur Fällung des extrahirten Produkts dienender Kufen aufgestellt waren.

Neben dem grossen Arbeitslokal waren 24 andere Kufen von derselben Grösse einer Reihe von Filtern gegenüber aufgestellt, und in diesen Kufen machte man die Mischung von Anilin, Schwefelsäure und zweifach chromsaurem Kali.

In einer dieser Kufen, von beiläufig 400 Liter Inhalt, löste man auf:

4 kg . . . . . . Anilin mit
2 kg 120 g . . . Schwefelsäure von 66° B. und
60 Liter . . . . Wasser.

Man erhitzte das Gemisch durch ein Dampfrohr, bis das schwefelsaure Anilin vollständig aufgelöst war; nach vollständigem Abkühlen liess man dann eine kalte Auflösung von

6 kg 360 g . . . zweifach chromsaurem Kali in
40 Liter . . . . Wasser

in schwachem Strahl hineinfliessen.

Die Masse, welche sich so stark trübt, dass sie schwarz wird, rührt man während zwei Tagen von Zeit zu Zeit um, dann giesst man so viel heisses Wasser darauf, dass die Kufe gefüllt wird. Nach vollständigem Absetzen dekantirt man das Wasser, welches das überschüssige chromsaure Kali und andere Unreinigkeiten enthält. Man wäscht in dieser Weise den Niederschlag drei- bis viermal aus und lässt ihn dann auf Filtern abtropfen. Darauf wäscht man den Rückstand dreimal mit Wasser aus, welches mit Schwefelsäure versetzt ist und 2° B. zeigt; diese Operation kann nämlich nicht durch Dekantiren geschehen, weil die saure Masse sich nur sehr langsam absetzt. Nach diesem Auswaschen mit schwefelsaurem Wasser süsst man mit kaltem Wasser aus, bis die filtrirte Flüssigkeit nur noch eine schwache gelbe Farbe zeigt, was erst nach acht- bis zehnmaligem Aussüssen der Fall ist.

Man giebt alsdann das auf den Filtern befindliche Produkt in eine der Extrahirkufen und lässt es zwei Stunden lang unter beständigem Umrühren mit Wasser [2]) kochen. Nach dem Kochen reicht ein- bis zweistündige Ruhe hin, um durch ein Filter aus doppelter Leinwand, welches auf den Fällungskufen angebracht ist, dekantiren zu können.

Nach diesem ersten Kochen wird dasselbe noch fünf- bis sechsmal wiederholt, bis das Wasser keinen Farbstoff mehr aufnimmt. Diese gefärbten

---

[1]) Dingl. (1862) **164**, 206. — [2]) An Stelle von Wasser bedient man sich nach einer Privatmittheilung von Herrn Dr. H. Caro besser einer Mischung von Wasser und Alkohol (1 : 1).

Bäder werden hierauf in der Wärme durch ein Liter Aetznatron per Kufe gefällt; man zieht das Aetznatron dem Kochsalz oder kohlensauren Natron vor, weil es die Fällung viel rascher bewirkt.

Nach hinreichendem Absetzenlassen dekantirt man und filtrirt das auf dem Boden der Kufen befindliche gefällte Violett, indem man es auf dem Filter lässt, bis der Teig eine gewisse Konsistenz erlangt hat; dann wäscht man ihn ein- oder zweimal mit heissem Wasser, um das überflüssige Alkali zu entfernen. Dieses Produkt hat, ungeachtet aller Vorsichtsmaassregeln, Spuren vom ersten schwarzen Niederschlag mit sich gerissen, weshalb es gereinigt werden muss; man rührt daher den Teig mit beiläufig dem zwanzigsten Theile seines Gewichts Essigsäure an, um seine Auflösung zu erleichtern, und kocht ihn wieder in einer Kufe, welche bloss zu diesem Zweck dient. Man dekantirt nochmals durch ein Filter in eine darunter befindliche Kufe und fällt wieder mit Aetznatron.

Um das langwierige Extrahiren mit Wasser zu vermeiden, denn es waren manchmal vier Tage erforderlich, um die Rückstände vollständig zu erschöpfen, haben wir das Wasser durch Alkohol ersetzt.

Behufs der Behandlung mit Alkohol musste man aber den zu extrahirenden rohen Teig vorher mit Dampfplatten trocknen, weil er in dem zertheilten Zustande, worin er sich vor dem Trocknen befindet, die Filter und Siebe des Extraktionskessels verstopfen würde.

Man brachte das getrocknete rohe Produkt, welches durch Verarbeitung von 24 kg Anilin gewonnen war, in einen grossen Kessel von beiläufig 1 m Höhe und gleichem Durchmesser. In 10 cm Entfernung vom Boden dieses Kessels ist darin ein starkes kupfernes Sieb angebracht und mit grober Leinwand bedeckt; auf diese Leinwand legt man noch ein feines Sieb und auf letzteres eine sehr dicke Strohmatte. Im unteren Theil des Kessels und nahe an seinem Boden circulirt eine Dampfschlange, welche ihr sämmtliches kondensirtes Wasser nach aussen entleert, und in der Mitte dieser Schlange geht ein kupfernes Rohr nach dem Sieb hinauf, von welchem es nur beiläufig 2 cm entfernt ist. Dieses Rohr führt zu einem tiefer unten angebrachten Kessel mit doppeltem Boden; letzterer nimmt den mit Farbstoff beladenen Alkohol auf, welchen man neuerdings im oberen Kessel destilliren lässt, nachdem man ihn vorher mittelst eines Kühlrohrs kondensirt hat, welches ganz nahe an dem den kupfernen Kessel luftdicht schliessenden Deckel angebracht ist. Es versteht sich, dass dieser Apparat mit einem Sicherheitsventil versehen ist. Um den grossen kupfernen Kessel vollständig von der gefärbten Flüssigkeit zu entleeren, welche sich am Boden desselben unter dem Austrittsrohr anhäuft, bringt man am Boden ein kleines Rohr an, welches mit einem Hahn versehen ist, den man am Ende jeder Operation öffnet.

Um den beschriebenen Extraktionsapparat zu beschicken, schüttet man das schwarze Pulver auf das Sieb und begiesst es dann mit 250 bis 300 Liter Alkohol; nachdem man darauf den Deckel gut geschlossen und die zum doppelten Boden des unteren Kessels führenden Röhren angebracht hat, lässt man den Dampf in die Schlange einströmen, um die Flüssigkeit zu erhitzen, welche sich bald unter dem Sieb anhäuft und erst ablaufen kann, nachdem sie das Niveau des Rohres erreicht hat, dessen Oeffnung ein wenig unter dem Sieb endigt.

Man erhält so den Apparat zwei Tage lang im Gange, indem man beständig den Alkohol wieder auf den ersten Kessel überdestillirt, so dass man am Ende nur noch die alkoholische, stark mit Farbstoff beladene Flüssigkeit in einen anderen Destillirapparat überzufüllen braucht, um daraus allen

Alkohol wieder zu gewinnen. Es bleibt alsdann am Boden der Blase ein sehr koncentrirtes Extrakt zurück, welches man in einem grossen Kessel mit Wasser kochen lässt und hierauf in gewöhnlicher Weise fällt. Der gewaschene Teig wird behufs der Reinigung wieder in kochendem Wasser aufgelöst und noch einmal gefällt.

Später hat man dieses Verfahren abgeändert und beträchtlich abgekürzt, indem die ersten Produkte der Oxydation des Anilins bloss mit Wasser durch viermaliges Dekantiren gewaschen, dann filtrirt wurden, um hierauf mit Wasser in grossen Kufen, jede von 1200 Liter Inhalt, extrahirt zu werden. Man erschöpfte in jeder dieser Kufen das Produkt von 12 kg Anilin, welches je nach seiner Güte in 7 bis 8 kg Schwefelsäure aufgelöst und durch 17 kg zweifach chromsaures Kali oxydirt worden war, indem man dabei eine der schwefelsauren Anilinlösung entsprechende Menge Wasser, nämlich 100 Liter für jede Mischung, anwandte. Das Kochen jeder Portion wurde achtmal wiederholt und dauerte jedesmal drei Stunden; um die Arbeit zu beschleunigen, wurde das Auskochen Tag und Nacht fortgesetzt. Die violetten Flüssigkeiten dekantirt man in eine Reihe grosser Kufen, welche unter den anderen angebracht sind, und macht dann das Violett auf oben angegebene Weise fertig.

Wir müssen nun die verschiedenen Zufälle besprechen, welche bei der Fabrikation des Anilinvioletts mittelst zweifach chromsauren Kalis eintreten können.

Während unseres zweijährigen Betriebes dieser Fabrikation haben wir beobachtet, dass sich die Ausbeute in den Sommermonaten beträchtlich verminderte, was bloss daher rührte, dass sich die Gemische von Anilin und Oxydationsmittel nicht hinreichend abkühlten. Im Winter hingegen, wo man ganz kalte Auflösungen mit einander mischen kann, erfolgt wegen der langsameren Reaktion niemals eine Verbrennung des Farbstoffs. Wir bemerkten keinen Unterschied, als wir das chromsaure Kali auf das schwefelsaure Anilin zwei Tage oder längere Zeit einwirken liessen, denn nachdem die Einwirkung vollständig stattgefunden hat, was in der Regel schon nach 24 Stunden der Fall ist, hat man keine Verbrennung mehr zu befürchten.

Ein anderer sehr wesentlicher Punkt bei der Fabrikation des Anilinvioletts ist die Wahl des Anilins. Im Handel kommt nämlich sogenanntes Anilin für Roth und Anilin für Violett vor; der Unterschied zwischen beiden besteht nach Angabe einiger Fabrikanten bloss darin, dass man zur Darstellung des Anilins für Violett nur französisches Benzin anwendet, während das Anilin für Roth in der Regel mit englischem Benzin bereitet wird, welches weniger rein ist und einen höheren Siedepunkt hat. Das Anilin für Violett hat ein specifisches Gewicht von 1,007, wogegen das Anilin für Roth, welches wir bezogen, stets 1,012 bis 1,016 specif. Gew. zeigte. Letzteres Anilin enthält offenbar viel Unreinigkeiten, denn wenn man es in einem Ueberschuss von kochender verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure auflöst, so hinterlässt es stets einen beträchtlichen Rückstand, welcher bis 26 oder 28 Proc. betragen kann. Dieser Rückstand besteht aus den in den Säuren unauflöslichen Oelen, nämlich Benzin, Naphtalin und Spuren von Phenylsäure. Das Anilin, welches wir auf Violett verarbeiteten, hinterliess keine auffallenden Spuren dieses unlöslichen Rückstandes.

Offenbar hängt von der Reinheit des Anilins die Ausbeute an Farbstoff ab; wir erhielten manchmal 95 bis 100 Proc. koncentrirten violetten Teig, meistens aber nicht über 70 Proc., und manchmal verminderten verschieden-

artige Umstände die Ausbeute auf 70 bis 50 Proc. Wir nehmen daher als Durchschnitt an, dass 1 kg Anilin 700 g Violett als Teig liefert, welcher 7 Proc. vollständig lösliches, trockenes Produkt enthält.

Der Farbstoff wurde in Form seines schwefelsauren Salzes als rothviolette Paste oder in Krystallen in den Handel gebracht. Die freie Base (Mauveïn), aus der wässerigen Lösung des Farbstoffs mit Kalilauge gefällt, bildet ein krystallinisches, fast schwarzes, glitzerndes Pulver, welches fast unlöslich in Wasser, Aether und Benzol ist und von Alkohol mit violetter Farbe gelöst wird. Es ist eine starke einsäurige Base, welche Ammoniak aus seinen Salzen austreibt und krystallisirbare Salze bildet. Beim Kochen mit Anilin geht es in einen blauen, nicht näher untersuchten Farbstoff über. Jodäthyl verwandelt das Acetat des Mauveïns in das früher im Grossen hergestellte und als Dahlia in den Handel gebrachte Aethylmauveïn, dessen Nüance zwischen Mauveïn und Rosanilin liegt, und welches so echt wie Mauve ist. Oxydationsmittel (Bleisuperoxyd und Essigsäure oder Braunstein und Schwefelsäure) verwandeln das Mauveïn in Parasafranin: $C_{20}H_{18}N_4$, resp. $C_{20}H_{19}N_4Cl$. Von den Salzen des Mauveïns bildet das Sulfat: $(C_{27}H_{25}N_4)_2SO_4$, den eigentlichen Farbstoff. Derselbe ist schwer in kaltem, leichter in heissem oder angesäuertem Wasser löslich. Salzsäure ruft in der wässerigen Lösung keine Farbenänderung hervor. Auf Zusatz von Natronlauge zu der wässerigen Lösung entsteht ein blauvioletter Niederschlag. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit olivengrüner Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser erst grün, dann blau, schliesslich rothviolett wird. Der Farbstoff färbt Seide röthlichviolett. Er wird heute nur in sehr beschränktem Maasssstabe hergestellt und findet nur noch Anwendung zum Weissnüanciren von Seide im Strang und zur Herstellung von englischen Briefmarken.

Das salzsaure Mauveïn: $C_{27}H_{24}N_4HCl$, bildet kleine, grün metallisch glänzende Prismen und liefert gut krystallisirende Platin- und Golddoppelsalze. Das Bromhydrat und Jodhydrat verhalten sich dem Chlorhydrat ähnlich, sind aber weniger löslich. Auch das Acetat und Karbonat sind krystallisirbar.

Neben Mauveïn befindet sich in dem technischen Mauvanilin noch ein dem Mauveïn sehr ähnlicher Farbstoff von der Zusammensetzung $C_{24}H_{20}N_4$, welchen Perkin[1]) Pseudomauveïn nennt. Er ist löslicher in Alkohol als das Mauveïn, liefert auch löslichere Salze und ist ebenfalls eine starke Base, welche sich mit Kohlensäure verbindet. Er färbt Seide ähnlich dem Mauveïn. Bei der Oxydation geht er in eine dem Parasafranin (siehe oben) entsprechende Substanz über.

---

1) Jahresb. 1879, 1166.

Magdalaroth [DH]:

$$C_{30}H_{21}N_4Cl = \left.\begin{array}{l} HC{=}HC[6] \\ \;| \\ HC{=}HC[5] \\ \;\;H_2N[4] \end{array}\right\} HC_6 \left\{\begin{array}{l} [2]N[2] \\ \;\;\;| \\ [1]N[1] \end{array}\right\} C_6H_2 \left\{\begin{array}{l} [3]CH{=}CH \\ \qquad\quad | \\ [4]CH{=}CH \end{array}\right.$$

$$\begin{array}{l} \;\;|\diagdown \\ \;\;|\;\; Cl \\ [1] \\ C_6H_2 \left\{\begin{array}{l} [2]CH{=}CH \\ \qquad\quad | \\ [3]CH{=}CH \end{array}\right. \\ [4] \\ NH_2 \end{array}$$

Der auch als Naphtalinroth, Naphtalinrosa, Naphtalinscharlach, Sudanroth oder Rosanaphtylamin bekannte Farbstoff ist als Diamidonaphtylnaphtazoniumchlorid aufzufassen.

Das Magdalaroth wurde 1867 von Schiendl[1]) in Wien entdeckt und von Durand[2]) und Clavel in Basel, Scheurer-Kestner[3]) in Thann und Brooke, Simpson und Spiller in London zuerst im Grossen dargestellt.

Von A. W. Hofmann[4]) und Paul Julius[5]) wurde es näher wissenschaftlich untersucht.

Der Farbstoff wurde früher[6]) durch Erhitzen von Amidoazonaphtalin mit α-Naphtylamin (auch in Gegenwart von Eisessig) dargestellt. Die Ausbeute war, wegen der dabei entstehenden Nebenprodukte, nur klein. Rationeller verfährt man, wenn man, wie O. N. Witt in seinem erloschenen deutschen Patent Nr. 40868 (s. u.) beschreibt, salzsaures Naphtylendiamin, α-Naphtylamin und Amidoazonaphtalin zusammen verschmilzt.

Das hier erwähnte Patent Nr. 40868 vom 30. December 1886 lautet, wie folgt:

Verfahren zur Darstellung von Naphtalinroth und analogen rothen Farbstoffen.

Das Naphtalinroth entsteht, wie allgemein bekannt ist und von A. W. Hofmann zuerst mitgetheilt wurde (Ber. d. deutsch. chem. Ges., Bd. II, S. 413), durch Erhitzen von α-Amidoazonaphtalin mit salzsaurem Naphtylamin. Die Ausbeuten sind indessen so geringe, dass das Naphtalinroth nur als Nebenprodukt des stattfindenden Processes angesehen werden kann, dessen Bildung bis jetzt vollkommen unverständlich geblieben ist, obgleich seine Eigenschaften darauf hindeuten, dass es zu den Safraninen in naher Beziehung steht (s. Nietzki, organische Farbstoffe S. 130).

---

1) Dingl. (1869) 192, 503. — 2) Dingl. (1869) 192, 514. — 3) Balló, Das Naphtalin 51. — 4) Ber. (1869) 2, 374, 412. — 5) Ber. (1886) 19, 1365. — 6) Ch. Girard, Wagner's Jahresb. 1874, 875; Wurtz, Progrès de l'industrie des matières colorantes p. 157.

Ich habe nun gefunden, dass das Naphtalinroth in der That das Safranin der Naphtalinreihe darstellt, und dass sich Farbstoffe darstellen lassen, welche dem Naphtalinroth sehr ähnlich, einen oder zwei der drei Naphtalinkerne des letzteren durch den Benzolkern oder Homologe desselben ersetzt enthalten und so den Uebergang von den Safraninen der Benzolreihe zum Naphtalinroth bilden. Einer dieser Farbstoffe ist bereits auf rein empirischem Wege durch Marco T. Lecco erhalten worden (s. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., Bd. VIII, S. 1290).

Nach meinen Beobachtungen entstehen das Naphtalinroth selbst, sowie dessen Analoga in ähnlicher Weise wie die Safranine durch gemeinsame Oxydation von je 1 Mol. Paranaphtylendiamin [es ist die zuerst von Perkin (Ann. Bd. 137, S. 359) erhaltene α_1-, α_2-Modifikation gemeint, welche durch Reduktion des entsprechenden Nitro-α-naphtylamins, sowie der von α-Naphtylamin sich ableitenden Amidoazokörper entsteht] mit 2 Mol. eines aromatischen Monamins, jedoch nur dann, wenn diese Oxydation nicht durch die sonst in der Safraninbereitung üblichen Oxydationsmittel (Mangansuperoxyd, Kaliumbichromat, Eisenchlorid), welche viel zu heftig wirken, bewerkstelligt wird, sondern durch die weit milder wirkenden organischen, Wasserstoff entziehenden Substanzen. Als solche kommen in Betracht sämmtliche Azo-, Amidoazo- und Oxyazokörper, Nitrosokörper und die ihnen verwandten Chinonimide und Chlorimide, endlich die Chinone. Für die praktische Ausführung meines Verfahrens haben mir die Amidoazokörper die besten Resultate ergeben.

Bei Verwendung von Amidoazokörpern ist indessen zu beachten, dass diese selbst bei ihrer Reduktion Spaltungsprodukte liefern, welche unter Umständen an der Reaktion theilnehmen können. Es kann daher auch der Zusatz eines Monamins zum Reaktionsgemisch unterlassen werden, ohne dass dadurch die Farbstoffbildung aufgehoben würde.

Einige Beispiele werden die Anwendung der entwickelten Beobachtungen am besten erläutern.

Beispiel 1. 23,1 kg salzsaures Naphtylendiamin, 26,6 kg α-Naphtylamin, 59,4 kg Amidoazonaphtalin werden zusammengeschmolzen und so lange auf etwa 130 bis 140° erhitzt, bis die anfangs blauviolette Farbe des Gemisches rein roth geworden ist und an Intensität nicht mehr zunimmt. Die Operation ist dann beendet. Die Schmelze liefert, in der üblichen Weise aufgearbeitet, reichliche Ausbeuten von Naphtalinroth.

Beispiel 2. 23,1 kg salzsaures Naphtylendiamin, 40 kg Anilin, 39,4 kg Amidoazobenzol werden zunächst auf 65 bis 70°, dann auf 160 bis 170° erhitzt und während einer halben Stunde auf dieser Temperatur erhalten. Das Resultat ist eine dünnflüssige Schmelze, aus der nach Zusatz von Natronlauge das überschüssige Anilin mit Wasserdampf abgeblasen wird. Im Destillationsgefäss verbleibt eine tiefrothe wässerige Lösung eines neuen Farbstoffs, welcher in bekannter Weise niedergeschlagen und gereinigt werden kann.

Beispiel 3. 23,1 kg salzsaures Naphtylendiamin und 39,4 kg Amidoazobenzol werden in 50 kg Phenol gelöst, diese Lösung wird während einer halben Stunde im Sieden erhalten. Nach dem Abtreiben des Phenols durch Wasserdampf wird eine rothe Lösung erhalten, aus der geringe Verunreinigungen mittelst Kalkmilch ausgefällt werden. Die weitere Bearbeitung der erhaltenen Farbstofflösung, sowie das Endresultat derselben entspricht dem Beispiel 2. Das als Lösungsmittel benutzte Phenol kann durch andere Lösungsmittel, wie z. B. Eisessig und dergleichen ersetzt werden.

Das Magdalaroth bildet ein schwarzbraunes, krystallinisches Pulver, welches in heissem Wasser und Alkohol löslich ist. Die alkoholische Lösung zeigt eine sehr charakteristische rothe Fluorescenz. Wird die alkoholische Lösung des Farbstoffs mit Zinkstaub erhitzt, so entsteht eine farblose Lösung[1]), welche sich an der Luft wieder roth färbt. Beim Behandeln des Naphtalinroths mit Natronlauge oder Ammoniak wird die Base nicht in Freiheit gesetzt. Erst durch längeres Digeriren mit Silberoxyd wird die Salzsäure abgespalten. In koncentrirter Schwefelsäure ist es mit grauvioletter Farbe löslich; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein violettrother Niederschlag ab. Jodmethyl oder Jodäthyl verwandeln das Naphtalinroth in gut krystallisirende, nicht näher untersuchte Farbstoffe. Platinchlorid erzeugt ein Platindoppelsalz von der Zusammensetzung

$$(C_{30}H_{20}N_4.HCl)_2PtCl_4.$$

Das Naphtalinroth dient zum Färben von Seide. Es wird ausschliesslich für helle Töne angewendet, da es in den dunkleren Tönen allen Glanz verliert. Seine Prüfung geschieht durch Probefärben. Seit der Entdeckung des Eosins wird es nur noch in geringem Maasse dargestellt.

Neutralblau [C]:

$$C_{24}H_{20}N_3Cl = (CH_3)_2N[3]C_6H_3\left\{\begin{matrix}[2]N[\alpha] \\ | \\ [1]N[\beta]\end{matrix}\right\}C_{10}H_6.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad Cl \quad C_6H_5$$

Der Farbstoff wurde 1882 von O. N. Witt[2]) durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Phenyl-β-naphtylamin erhalten. Seine Herstellung ist in dem Patent Nr. 19224 (vom 18. Februar 1882) von O. N. Witt (übertragen an Leopold Cassella und Co.) beschrieben.

Das Patent Nr. 19224 lautet, wie folgt:

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Nitrosokörpern oder Chlorchinonimiden auf aromatische Monamine.

Die Erfindung besteht in der Darstellung von Farbstoffen durch die Einwirkung eines Nitrosokörpers auf ein Monamin. Die Nitrosokörper können durch die entsprechenden Chlorchinonimide ersetzt werden. Als Nitrosokörper kommen hauptsächlich die Nitrosoderivate der tertiären Monamine in Betracht. Doch sind die Nitrosophenole derselben Reaktion fähig.

---

[1]) Ber. (1874) 7, 531. — [2]) Ber (1888) 21, 723.

Zur praktischen Darstellung meiner Farbstoffe bediene ich mich hauptsächlich des Nitrosodimethylanilins oder des Nitrosodiäthylanilins. Ich verwende diese Körper in Form ihrer Chlorhydrate und lasse je ein Molekül derselben auf ein Molekül eines Monamins einwirken.

Erfolgt die Einwirkung der Nitrosokörper auf primäre Monamine, so ist die Reaktion eine sehr komplexe. Es bilden sich nur geringe Mengen von Farbstoff, welcher nur schwierig von den anhängenden theerigen Nebenprodukten zu trennen ist.

Für Anilin ist das Auftreten eines violetten Farbstoffs bereits beobachtet worden (Kimich, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., Bd. VIII, S. 1032).

Anders verläuft die Einwirkung der Nitrosokörper auf sekundäre und tertiäre Basen; hier bildet ein Farbstoff von grosser Intensität stets das Hauptprodukt, während theerige und andere Verunreinigungen bei sorgfältiger Anstellung des Versuchs gar nicht oder nur in ganz geringer Menge auftreten. Die so erhaltenen Farbstoffe sind direkt wasserlöslich und können leicht in krystallinischer Form erhalten werden. Zur Erzielung eines schönen Produkts und einer guten Ausbeute ist es vortheilhaft in eisessigsaurer Lösung zu arbeiten.

Doch ist die Anwendung von Essigsäure nicht unbedingt nothwendig.

Die Arbeitsweise ist für alle in Anwendung gebrachten Amine die gleiche.

1 Mol. eines der weiter unten genannten Amine wird in dem gleichen Gewicht Eisessig gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt.

In die heisse Lösung wird unter beständigem Rühren allmählich 1 Mol. salpetersaures Nitrosodimethylanilin als trockenes Pulver eingetragen. Dasselbe löst sich sofort unter Aufbrausen, indem sich der Farbstoff bildet. Nach Beendigung der Reaktion wird noch kurze Zeit erwärmt. Der nun als Acetat in Lösung befindliche Farbstoff wird durch Zusatz von 1 Mol. Salzsäure in das Chlorhydrat verwandelt (wobei in vielen Fällen die Farbe der Flüssigkeit sich ändert). Durch Zusatz von einer grossen Menge siedenden Wassers wird der Farbstoff gelöst. Aus der filtrirten Lösung kann derselbe durch Zusatz von mehr Salzsäure oder von Kochsalz meist in krystallinischer Form niedergeschlagen werden.

Auf diese Weise erhält man aus Monomethylanilin, Dimethylanilin, Monoäthylanilin, Diäthylanilin, Aethylmethylanilin, Mono- und Diamylanilin violette Farbstoffe von verschiedenen Nüancen.

Aus Diphenylamin, Methyldiphenylamin, Aethyldiphenylamin, Butyldiphenylamin, Amyldiphenylamin, Benzyldiphenylamin Farbstoffe von blauer bis grüner Nüance. Aus α- und β-Naphtylamin sowie aus α- und β-Mono- und Dimethyl-, sowie aus α- und β-Mono- und Diäthylnaphtylamin, sowie den entsprechenden butylirten und amylirten Basen rothe bis violette Farbstoffe.

Aus den beiden Naphtylphenylaminen endlich (α- und β-) habe ich Farbstoffe von violetter Nüance dargestellt.

Patentanspruch: Darstellung rother, violetter, blauer und grüner Farbstoffe durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin- oder Nitrosodiäthylanilinchlorhydrat auf die oben genannten sekundären und tertiären Monamine, sowie auf α- und β-Naphtylamin.

Das Neutralblau bildet ein braunes, nicht glänzendes Pulver, welches in Wasser leicht mit violetter Farbe löslich ist. Auf Zu-

satz von Salzsäure zur wässerigen Lösung tritt keine Veränderung ein; viel Salzsäure färbt etwas blauer. Natronlauge ruft in der wässerigen Lösung einen violetten Niederschlag hervor. Alkohol löst den Farbstoff leicht mit rothvioletter Farbe. In koncentrirter Schwefelsäure entsteht eine braunviolette Lösung; beim Verdünnen mit Wasser tritt violette Lösung ein.

Basler Blau [DH]:

$$C_{32}H_{29}N_4Cl = (CH_3)_2N[3]C_6H_3 \left\{ \begin{array}{c} [2]N[\alpha] \\ | \\ [1]N[\beta] \\ \diagup \quad [1] \\ Cl \quad C_6H_4[4]CH_3 \end{array} \right\} C_{10}H_5[\beta]NH[1]C_6H_4[4]CH_3.$$

Der Farbstoff entsteht nach Patent Nr. 40886 durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf dasjenige Ditolylnaphtylendiamin [1]), welches durch Erhitzen von α-Dioxynaphtalin mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin erhalten wird. Es bildet ein braunes, in Wasser mit blauvioletter Farbe lösliches Krystallpulver. Auf Zusatz von Salzsäure entsteht in der wässerigen Lösung ein blauer Niederschlag. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit grünlichbrauner Farbe; beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung zuerst grün, dann violett, schliesslich scheidet sich ein blauvioletter Niederschlag ab. Das Basler Blau färbt mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle blau.

Das der Firma L. Durand und Huguenin ertheilte Patent Nr. 40886 vom 23. September 1886 bezieht sich auf ein Verfahren zur Darstellung substituirter Naphtylendiamine und von violetten bis blauen Farbstoffen aus denselben und den Nitrosoderivaten tertiärer aromatischer Amine.

Der Inhalt desselben lautet, wie folgt:

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Darstellung:

1. einer Reihe bisher unbekannter Verbindungen (substituirter Naphtylendiamine) durch Kondensation von Bioxynaphtalin (gewonnen nach der Methode von Ebert und Merz, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. in Berlin, Bd. IX, S. 609) mit Anilin, Anisidin und deren Homologen, wobei sich Derivate des Naphtylendiamins bilden, und

2. von Farbstoffen durch Vereinigung der neu gebildeten obigen Körper mit den Nitrosoderivaten der tertiären aromatischen Amine.

Die Darstellung substituirter Naphtylendiamine findet in Folgendem ihre nähere Beschreibung:

---

[1]) J. Annaheim, Ber. (1887) 20, 1373.

Behandelt man Bioxynaphtalin bei Gegenwart eines Kondensationsmittels mit Anilin, Anisidin und deren Homologen, so tritt Wasser aus, und es bilden sich Abkömmlinge des Naphtylendiamins.

Auf diese Weise erhält man z. B. aus Anilin und Bioxynaphtalin ein Diphenylnaphtylendiamin

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} N \begin{cases} H \\ C_6H_5 \end{cases} \\ N \begin{cases} C_6H_5 \\ H \end{cases} \end{matrix}$$

nach der Gleichung:

$$C_{10}H_6 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases} + \begin{matrix} H \begin{Bmatrix} H \\ N \end{Bmatrix} C_6H_5 \\ H \begin{Bmatrix} N \\ H \end{Bmatrix} C_6H_5 \end{matrix} = C_{10}H_6 < \begin{matrix} N \begin{cases} H \\ C_6H_5 \end{cases} \\ N \begin{cases} C_6H_5 \\ H \end{cases} \end{matrix} + 2\,H_2O.$$

(Dioxynaphtalin) (Anilin) (Diphenylnaphtylen-diamin) (Wasser)

Als Kondensationsmittel lassen sich Chlorcalcium, Chlorzink, Chloraluminium u. s. w. verwenden. Die Erfahrung hat gelehrt, dass eigentlich so kräftig wirkende Kondensationsmittel, wie z. B. Chlorzink, durchaus nicht nöthig sind, sondern dass die gewünschte Reaktion sich schon bei Gegenwart von Salzsäure mit Leichtigkeit vollzieht. Hierbei ist es ganz gleichgültig, ob man die Salzsäure in gewöhnlicher, wässeriger Form oder als salzsaures Salz des Monamins verwendet.

Als Beispiel und zur Erläuterung der Reaktion sei hier die Darstellung des Diphenylnaphtylendiamins angeführt.

16 kg Bioxynaphtalin werden mit 37 kg Anilin und 13 kg salzsaurem Anilin (oder der entsprechenden Menge wässeriger Salzsäure und Anilin) gemischt, und das Gemenge wird so lange im Oelbade auf 140 bis 180° erhitzt, als noch Wasser austritt. Nach Beendigung der Reaktion behandelt man die Masse zur Entfernung von überschüssigem Anilin mit verdünnter Salzsäure, und entfernt diese dann durch Pressen und Trocknen. Der Rückstand (Diphenylnaphtylendiamin) kann entweder durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Benzol, Toluol, Eisessig u. s. w. gereinigt oder direkt zur Farbstoffbereitung angewendet werden.

Diphenylnaphtylendiamin ist ein weisser, fester Körper, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, schwer löslich in kaltem Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, leicht löslich dagegen in Aether, siedendem Alkohol, Benzol, Toluol und Eisessig; sein Schmelzpunkt ist bei 163,5° C.

In ganz gleicher Weise wie mit Anilin und Salzsäure behandelt man Bioxynaphtalin z. B. mit Orthotoluidin und Salzsäure, Paratoluidin und Salzsäure, Xylidin und Salzsäure, Kumidin und Salzsäure, Amidophenolmethyläther (Anisidin) und Salzsäure, Amidophenoläthyläther und Salzsäure, Amidophenolamyläther und Salzsäure.

Einige der hierbei entstehenden Körper haben folgende Eigenschaften, so z. B.:

a) Das Paraditolylnaphtylendiamin, welches durch Behandlung von Bioxynaphtalin mit Paratoluidin und Salzsäure gewonnen wird, ist unlöslich in Wasser, Alkalien, Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, löslich in siedendem Xylol und Kumol; sein Schmelzpunkt ist bei 237° C.

b) Das Orthoditolylnaphtylendiamin, gewonnen durch Behandlung von Bioxynaphtalin mit Orthotoluidin und Salzsäure, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig; sein Schmelzpunkt ist bei 106° C.

c) Das Metadixylylnaphtylendiamin, dargestellt durch Behandlung von Bioxynaphtalin mit Metaxylidin und Salzsäure, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig; sein Schmelzpunkt ist bei 130° C.

Die auf solche Weise mit Hülfe des Bioxynaphtalins erhaltenen Reaktionsprodukte (die substituirten Naphtylendiamine) können, wie weiterhin angegeben werden wird, zur Darstellung von Farbstoffen benutzt werden.

Solche substituirten Naphtylendiamine sind z. B. Diphenylnaphtylendiamin, Orthoditolylnaphtylendiamin, Paraditolylnaphtylendiamin, Dixylylnaphtylendiamin, Dikumylnaphtylendiamin, Dioxymethylphenylnaphtylendiamin, Dioxyäthylphenylnaphtylendiamin, Dioxyamylphenylnaphtylendiamin.

Die Darstellung der Farbstoffe aus dem so gewonnenen substituirten Naphtylendiamin wird so vorgenommen, dass man eines dieser Derivate mit dem Nitrosoderivat eines tertiären aromatischen Amins behandelt, wodurch sich je nach der Natur der angewendeten Körper violette bis blaue Farbstoffe bilden. Diese Farbstoffbildung vollzieht sich sehr leicht bei Anwendung von Eisessig, Methyl-, Aethyl- oder Amylalkohol als Verdünnungsmittel, weniger gut ist die Anwendung von gewöhnlicher Essigsäure oder von Wasser.

Als Beispiel mag das in Folgendem beschriebene, als zweckmässig befundene Verfahren angeführt werden:

Es werden z. B. 20 kg Diphenylnaphtylendiamin mit 20 kg trockenem, salzsaurem Nitrosodimethylanilin und 100 kg Methylalkohol zusammengebracht; diese Mischung wird längere Zeit im Wasserbade gelinde erwärmt; nach beendigter Reaktion wird der abgeschiedene Farbstoff abfiltrirt, gewaschen und getrocknet.

Die so gewonnene neue Verbindung ist schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht löslich dagegen in siedendem Wasser; sie färbt gebeizte Baumwolle, Seide und Wolle blau und ist unveränderlich in Säuren und Alkalien.

In analoger Weise lassen sich auch aus den anderen, in Obigem charakterisirten substituirten Naphtylendiaminen Farbstoffe von blauer bis violetter Farbe gewinnen.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung substituirter Naphtylendiamine, z. B. Diphenylnaphtylendiamin, Orthoditolylnaphtylendiamin, Paraditolylnaphtylendiamin, Dixylylnaphtylendiamin, Dikumylnaphtylendiamin, Dioxymethylphenylnaphtylendiamin, Dioxyäthylphenylnaphtylendiamin, Dioxyamylphenylnaphtylendiamin, darin bestehend, dass Bioxynaphtalin mit Anilin, Orthotoluidin, Paratoluidin, Xylidin, Kumidin, Amidophenolmethyläther (Anisidin), Amidophenoläthyläther, Amidophenolamyläther unter Anwendung eines Kondensationsmittels und eventuellem Erwärmen behandelt wird.

2. Verfahren zur Darstellung von violetten bis blauen Farbstoffen, darin bestehend, dass man die nach Patentanspruch 1 dargestellten Derivate des Naphtylendiamins mit Nitrosodimethylanilin, Nitrosodiäthylanilin, Nitrosomethyläthylanilin, Nitrosodiamylanilin, Nitrosomethylamylanilin, Nitrosoäthylamylanilin eventuell unter Erwärmen behandelt.

Vierzigstes Kapitel.

Induline und Nigrosine.

e. Indulingruppe.

Mit dem Namen Indulin, Echtblau, Nigrosin, Bengalin, Indigo artificiel, Bleu-Noir, Gris-Coupier, Coupier's Blau etc. werden eine Anzahl von blauen, violetten, grauen und schwarzen Farbstoffen bezeichnet, welche als Ersatzmittel für Indigo und Indigokarmin und der gerbstoffhaltigen Färbematerialien in den Handel kommen und in der Färberei, Druckerei, Dinten- und Lackfabrikation ausgedehnte Anwendung finden.

Die spritlöslichen Induline etc. sind die Chlorhydrate oder Sulfate der in jenen Farbstoffen enthaltenen Basen, die wasserlöslichen Induline etc. sind die Alkalisalze der aus den spritlöslichen Farbstoffen dargestellten Sulfosäuren.

Der Hauptrepräsentant dieser Farbstoffe ist die Base $C_{18}H_{15}N_3$, welche bei dem Erhitzen von Anilinsalzen mit Azoverbindungen des Benzols oder mit Substanzen, welche leicht bei der Reaktion in Azoverbindungen überzugehen vermögen (Nitrobenzol, Nitrophenol etc.), entsteht. Im Allgemeinen wurden von H. Caro[1]) die durch Erhitzen eines Gemenges von Aminen und Azoverbindungen darstellbaren, dem Körper $C_{18}H_{15}N_3$ analogen Farbstoffe als Induline bezeichnet. Nigrosine nennt man heute gewöhnlich die aus Nitrobenzol oder Nitrophenol erhaltenen Farbstoffe.

Dagegen nannte J. Wolff[2]) diejenigen Farbstoffe Induline, welche er seit 1865 durch Erhitzen von Anilin mit Violanilin, resp. Fuchsinrückständen erhielt. Derselbe bezeichnete als Nigrosine die durch Erhitzen von rohem Anilin mit Zinnchlorid oder Nitrobenzol gebildeten grauen und schwarzen Farbstoffe.

---

[1]) Neues Handwörterbuch der Chemie 3, 789. — [2]) Ind. (1879) 2, 290, 319.

Induline aus Amidoazobenzol.

Das erste Indulin wurde 1863 von John Dale und H. Caro[1]) durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Natriumnitrit hergestellt. Nach der Patentschrift von Dale und Caro wird eine Mischung von 1 Thl. Natriumnitrit mit 9 bis 10 Thln. Anilin durch allmählichen Zusatz von koncentrirter Salzsäure neutralisirt und dann bis zur Entwickelung der blauen Farbe auf 100 bis 120° erhitzt. Der so erhaltene Farbstoff wurde 1864 von Roberts Dale und Co. unter dem Namen Indulin in den Handel gebracht.

Die Bildung des Farbstoffs nach diesem Verfahren erfolgt durch Einwirkung von salzsaurem Anilin auf das aus salzsaurem Anilin und salpetrigsaurem Natron gebildete Amidoazobenzol. Diese Reaktion wurde genauer von Martius und Griess[2]) und später von A. W. Hofmann und Geyger[3]) studirt. Nach den Untersuchungen derselben entsteht beim mehrstündigen Erhitzen von gleichen Mengen Amidoazobenzol und salzsaurem Anilin mit der doppelten Menge Alkohol in zugeschmolzenen Röhren auf 160° unter Austritt von Ammoniak das blauviolett gefärbte salzsaure Salz einer Base $C_{18}H_{15}N_3$ (Azodiphenylblau), welche als das einfachste Indulin zu betrachten ist. Der Farbstoff (Chlorhydrat) ist unlöslich in Wasser, löslich mit violettblauer Farbe in Alkohol. Beim Umkrystallisiren und Trocknen verliert er Salzsäure. Auf Zusatz von Natronlauge zu der koncentrirten alkoholischen Lösung des Farbstoffs wird die Base ausgeschieden. Dieselbe bildet ein dunkelbraunes, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether lösliches Pulver. Beim Erhitzen auf 215° geht das salzsaure Azodiphenylblau nach v. Dechend und Wichelhaus[4]) unter Austritt von Ammoniak in Triphenylendiamin, $C_{18}H_{12}N_2$, über.

Das Azodiphenylblau wird im Grossen durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Amidoazobenzol in einer Lösung von Anilin dargestellt. Dabei entsteht ein Gemenge von Farbstoffen, welches ausser dem rothvioletten Azodiphenylblau noch blauere Farbstoffe (Phenylderivate) enthält.

Die hierbei eintretende Reaktion wurde von O. N. Witt und E. Thomas[5]) näher studirt. Dieselben haben nachgewiesen, dass beim Erwärmen von Anilin, salzsaurem Anilin und Amidoazobenzol auf ca. 100° zunächst das von Kimich entdeckte Azophenin auf-

---

[1]) Dale und Caro, Engl. Pat. Nr. 3307, 63. — [2]) Zeitschr. f. Chem. 1866, 136. — [3]) Ber. (1872) 5, 472. — [4]) Ber. (1875) 8, 1613. — [5]) Chem. soc. (1883) 1, 112; Ber. (1883) 16, 1102.

tritt, welches beim weiteren Erhitzen auf 130° in das Indulin B (Azodiphenylblau) und Indulin 3 B: $C_{30}H_{23}N_5.HCl$, übergeht. Letzteres bildet aus Anilin oder alkoholischer Salzsäure krystallisirt, glänzende, braune Blättchen. Die beiden Farbstoffe lassen sich durch Alkohol trennen, welcher das Indulin B leicht löst.

Unter gewissen Bedingungen, welche Thomas und Witt in ihrem erloschenen Patent Nr. 17 340 (s. u.) anführen, entsteht ein viel blaueres Indulin, das Indulin 6 B.

D. R.-P. Nr. 17 340 vom 20. April 1881. Erloschen. — Eduard Thomas und Dr. Otto Nikolaus Witt[1]). — Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffs.

Die im Handel unter verschiedenen Namen, als Indulin, Nigrosin, Bleu-Coupier und anderweitig bezeichneten Farbstoffe sind die Salze (spritlöslich) oder Sulfosäuren (wasserlöslich) einer Base, für welche durch verschiedene Untersuchungen und speciell die von Hofmann und Geyger (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1872, S. 472) die Formel $C_{18}H_{15}N_3$ festgestellt worden ist, sowie von deren Homologen. Dieselbe kann in sehr verschiedener Weise erhalten werden; wir bedienen uns mit Vorliebe der ältesten Methode, Erhitzen von Amidoazobenzol mit salzsaurem Anilin.

Die Darstellung des Amidoazobenzols führen wir durch molekulare Umlagerung des Diazoamidobenzols aus. Dabei verwenden wir nicht, wie bisher angegeben wurde, Alkohol, sondern Anilin als Lösungsmittel, und erzielen auf diese Weise eine fast theoretische Ausbeute an Amidoazobenzol. Wir scheiden für unsere Zwecke diesen Körper nicht von dem angewendeten Lösungsmittel, sondern führen ihn durch Erhitzen der Mischung unter Ammoniakabspaltung in Indulin über.

Wir haben nun gefunden, dass Indulin im Stande ist, in einen werthvolleren Farbstoff überzugehen, wenn man es in Gegenwart von Anilin nochmals mit Anilinsalzen behandelt.

Zu diesem Zweck erhitzen wir in einem emaillirten gusseisernen Kessel 100 kg salzsaures Indulin (Azodiphenylblau) mit 45 kg salzsaurem Anilin und 200 kg Anilin auf 160 bis 170° C. während 24 Stunden.

Die abgekühlte dickflüssige Schmelze wird mit 500 Liter Alkohol vermischt. Es scheiden sich feine messingfarbene Krystalle des neuen Farbstoffs ab, welche durch Filtration gesammelt, durch Waschen mit Alkohol gereinigt und getrocknet werden.

Anstatt fertig gebildetes Indulin in der angegebenen Weise zu behandeln, können wir auch dessen Bildung und seine Umwandlung in einer und derselben Operation bewerkstelligen. Zu diesem Zwecke mischen wir in einem emaillirten Kessel 100 kg Diazoamidobenzol mit 130 kg salzsaurem Anilin und 300 kg reinem Anilin und bewirken die molekulare Umlagerung des Diazoamidokörpers durch 24stündiges Stehen oder in kürzerer Zeit durch Erwärmen auf 40 bis 50° C. Wir erhitzen alsdann während vier bis fünf Stunden auf 110° C. Die Schmelze ist nun tiefviolett und enthält nur noch Spuren von Amidoazobenzol. Es ist vortheilhaft, aber nicht unbedingt nöthig, nun noch eine weitere Menge, nämlich 65 kg salzsaures Anilin zuzu-

[1]) Engl. Pat. Nr. 1487 $\frac{81}{}$; Ber. (1882) 15, 968.

setzen. Wir erhitzen alsdann während 24 Stunden auf 160 bis 170° C. und verfahren im Uebrigen wie bereits angegeben.

Das so erhaltene Blau wird dann durch Erhitzen mit 3 Thln. Schwefelsäure von 1,840 specif. Gew. auf 110° während sechs Stunden in eine Sulfosäure übergeführt und diese in bekannter Weise in das Natriumsalz verwandelt. Letzteres bildet das Handelsprodukt.

Dieser neue Farbstoff, den wir Indulin 6 B nennen und welcher aus dem Indulin unter Ammoniakabspaltung entstanden ist, unterscheidet sich von dem bekannten Farbstoff durch

1. seine völlige Unlöslichkeit in Alkohol und den meisten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Phenol,

2. seine rein grünblaue, auch bei künstlichem Licht beständige Nüance.

Die Analysen ergeben, dass der neue Farbstoff kein phenylirtes Indulin ist, sondern dass ihm vielmehr eine von diesem ganz verschiedene Konstitution und die Formel $C_{36}H_{27}N_5.HCl$ zukommt.

Auch von dem phenylirten Violanilin (Phenylviolanilin) ist er verschieden, wie auch das Violanilin selbst schwerlich identisch ist mit dem Indulin. Das Phenylviolanilin ist ebenso wie seine Sulfosäure von schieferblaugrauer Farbe. Es sulfurirt sich nur schwer, und seine Sulfosäuren färben sich auf Wolle schlecht an.

Unser neues Blau ist hingegen von rein grünlichblauer Farbe, welche bei künstlicher Beleuchtung noch grüner erscheint. Es sulfurirt sich leicht, giebt dabei schön färbende Sulfosäuren, welche als Farbstoffe Werth besitzen.

Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass das Phenylviolanilin durch Einwirkung freien oder essigsauren Anilins entsteht, während unser Körper die Gegenwart salz- oder salpetersauren Anilins in sehr grossem Ueberschuss verlangt und unserer Ansicht nach hauptsächlich der Gegenwart dieser Säuren, nicht der des Anilins seine Entstehung verdankt.

Azophenin.

Ueber das Azophenin, das Zwischenprodukt der Induline aus Amidoazobenzol, mögen hier folgende Bemerkungen eingeschaltet sein.

Das Azophenin entsteht nach C. Kimich[1]) durch Einwirkung von essigsaurem Anilin auf Nitrosophenol. Witt[2]) stellt es durch Erhitzen von Amidoazobenzel, Diphenylamin, salzsaurem Anilin und Anilin auf 120 bis 125° dar, nahm die Zusammensetzung $C_{36}H_{29}N_5$ an und gab ihm die Konstitutionsformel:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N-N\begin{matrix}\diagup N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right.\\ \diagdown C_6H_4.N{=}N.C_6H_5\end{matrix}.$$

E. Thomas und O. N. Witt[3]) erhielten es bei der Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Amidoazobenzol.

Um es nach diesem Verfahren darzustellen erhitzt man nach O. N. Witt[4]) 2 Thle. Amidoazobenzol, 1 Thl. salzsaures Anilin und 4 Thle. Anilin 24 Stunden auf 80 bis 90°.

---

[1]) Ber. (1875) 8, 1028. — [2]) Ber. (1877) 10, 1311. — [3]) J. of chem. soc. 1883, 112; Monit. 1883, 603. — [4]) Ber. (1887) 20, 1538.

Das Gemisch färbt sich sehr dunkel und erstarrt schliesslich zum Brei von Azopheninkrystallen, welche durch Waschen mit Alkohol und Krystallisation aus Anilin oder Nitrobenzol rein erhalten werden.

Neben Azophenin entsteht Ammoniak und p-Phenylendiamin. Erhitzt man die azopheninhaltige Schmelze noch weitere 12 bis 20 Stunden auf 125 bis 130°, so entsteht Indulin $C_{18}H_{15}N_3$, ferner $C_{30}H_{23}N_5$ und $C_{36}H_{27}N_5$.

Man kann jedoch bei der Darstellung des Azophenins auch so verfahren, dass man 50 Thle. Diazoamidobenzol, 65 Thle. salzsaures Anilin und 150 Thle. Anilin zwei Stunden auf 90 bis 100° erwärmt. Man saugt hierauf den entstandenen Krystallbrei ab und wäscht ihn mit Alkohol und Wasser aus. Die Ausbeute beträgt 21 Thle. (42 Proc.) Azophenin.

O. Fischer und E. Hepp [1]) erhielten das Azophenin durch Erhitzen von Nitrosodiphenylamin mit Anilin. Dieses Verfahren giebt die beste Ausbeute. Zur Darstellung [2]) des Körpers nach demselben werden

100 g . . . . p-Nitrosodiphenylamin
100 „ . . . . salzsaures Anilin und
500 „ . . . . Anilin

acht bis zehn Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird zuerst mit Wasser, dann mit verdünntem, zuletzt mit absolutem Alkohol ausgewaschen und der rückständige Krystallbrei aus Toluol umkrystallisirt.

Ausbeute 150 g . . . . Azophenin.

Als Nebenprodukt bildet sich Amidodiphenylamin.

Azophenin entsteht ferner nach O. N. Witt [3]) durch Erwärmen von Nitrosodimethylanilin (freie Base) mit überschüssigem Anilin in einer Auflösung von Eisessig. Bei 80° beginnt eine Reaktion, welche sich ohne Wärmezufuhr vollendet, wobei der Kolbeninhalt zu einem Brei von Azopheninkrystallen erstarrt. In der hiervon abgesaugten Mutterlauge befindet sich Dimethyl-p-phenylendiamin.

Es entsteht auch durch Erhitzen von Chrysoïdin mit salzsaurem Anilin auf dem Wasserbade.

Phenylamidoazobenzol, salzsaures Anilin und Anilin liefert bei 80 bis 90° Azophenin, bei 125 bis 130° Indulin.

Azophenin entsteht [4]) auch durch Erwärmen von Nitrosomonomethylanilin oder Nitrosomonoäthylanilin mit 1 Thl. salzsaurem Anilin und 4 bis 5 Thln. Anilin bei 80°.

Das Azophenin bildet in Alkohol, Aether und Alkalien unlösliche, in Anilin, Benzol und Toluol lösliche, rothe, bei 240° schmelzende Blättchen. Von koncentrirter Salzsäure wird es nicht gelöst, sondern geschwärzt; auf Zusatz von Alkohol tritt Lösung unter violetter Färbung ein. Mit Zinn und Salzsäure entsteht eine gelbe Lösung. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt verwandelt sich das Azophenin nach Kimich [5]) in eine andere Substanz. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer amorphen Masse mit grünem Metallglanz, welche leicht in Alkohol löslich ist; beim Abkühlen scheiden sich daraus kleine, rothbraune Nadeln aus, welche sich sogleich von der ursprünglichen Substanz dadurch unterscheiden, dass sie sich in wässeriger Salzsäure mit violetter Farbe lösen. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol zersetzt sich der Körper unter Bildung von Cyanphenyl und schwarzen Schmieren.

---

[1]) Ber. (1887) 20, 1253. — [2]) Ber. (1887) 20, 2479. — [3]) Ber. (1887) 20, 1538. — [4]) O. Fischer und E. Hepp, Ber. (1887) 20, 2479. — [5]) Ber. (1875) 8, 1028.

Erhitzt man das Azophenin oder das beim Schmelzpunkt desselben entstehende Zersetzungsprodukt stärker, so zersetzen sich dieselben, und es sublimirt ein neuer Körper in schönen kantharidengrünen Nadeln, der in Alkohol schwer, in Benzol leicht mit starker, rothbrauner Fluorescenz und in Salzsäure mit blauer Farbe löslich ist.

O. N. Witt erhielt aus Azophenin mit koncentrirter Schwefelsäure bei 100° eine Sulfosäure in violetten Nadeln, welche mit Basen braune, krystallisirbare, lösliche Salze bildet.

Beim zwei- bis dreistündigen Erhitzen auf 360° liefert es

1. Anilin,

2. Fluorindin, einen prachtvollen, blauen, krystallisirbaren Farbstoff, dessen Lösungen wundervolle rothe Fluorescenz und ein sehr merkwürdiges Absorptionsspektrum zeigen,

3. Einen violetten Farbstoff, welcher ein Zwischenprodukt der Fluorindinbildung ist,

Die Sulfosäure des Azophenins geht beim Erhitzen ihrer schwefelsauren Lösung auf 300° in die Sulfosäure des Fluorindins über.

Zinn und Salzsäure spalten Azophenin in

1. Anilin,

2. Das schwerlösliche Chlorhydrat einer überaus zersetzlichen Base. Die freie Base ist ein Oel, welches heftig Sauerstoff absorbirt und dabei unter Bildung von Isocyanphenyl in einen neuen Farbstoff übergeht, dessen freie Base roth, dessen Salze aber indigblau sind.

Witt hält das Azophenin für einen Azofarbstoff von sehr komplicirter Struktur, welcher durch Oxydation des Anilins entsteht. Dagegen zeigten O. Fischer und E. Hepp[1]), dass bei der Bildung des Azophenins aus p-Nitrosodiphenylamin das letztere in das Molekül des Azophenins eintritt und nicht nur als Oxydationsmittel wirkt.

Dies wird dadurch bewiesen, dass das Nitrosodiphenylamin mit p-Bromanilin ein vierfach gebromtes Azophenin giebt, ferner dadurch, dass aus Methoxynitrosodiphenylamin ein Hydroxyazophenin entsteht, ferner dass aus Monochlornitrosodiphenylamin ein Monochlorazophenin gebildet wird. Ferner liefert Bromnitrosophenol mit Anilin und salzsaurem Anilin bei ca. 90° ein gebromtes Azophenin.

Dieselben[2]) erhielten durch einstündiges Erhitzen von 1 Thl. Azophenin, 100 Thln. Alkohol und 5 Thln. Schwefelsäure (60° B.) bei einer Temperatur, welche 70° nicht übersteigt, Anilidoäthoxybenzochinonanilid:

$$C_6H_2\begin{cases}O>\\N.C_6H_5\\NH.C_6H_5\\O.C_2H_5\end{cases}$$; mit Methylalkohol entsteht die entsprechende Methylverbindung.

Für das Azophenin nehmen sie die Zusammensetzung $C_{30}H_{24}N_4$ an und geben ihm die Formel: $C_6H_2\begin{cases}NC_6H_5\\NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\\NC_6H_5\end{cases}$.

---

[1]) Ber. (1887) 20, 2479; vergl. O. N. Witt, Ber. (1887) 20, 2659. — [2]) Ber. (1888) 21, 676.

Dieses bewiesen sie[1]) noch dadurch, dass sie Azophenin durch Erhitzen von Chinonanilid mit Anilin und salzsaurem Anilin herstellten und dadurch, dass sie[2]) durch etwa zehnstündiges Kochen von 400 g Azophenin mit 40 Liter Alkohol und 2 kg koncentrirter Schwefelsäure von 60° B. Chinon-dianilid $C_6H_2\begin{cases}O\\NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\\O\end{cases}$, herstellten.

Ein dem Azophenin ganz analoger Körper von ähnlichen Eigenschaften, das Azoparatolin, entsteht nach E. Nölting und O. N. Witt[3]) beim längeren Erwärmen von Amidoazoparatoluol (aus p-Toluidin) mit salzsaurem p-Toluidin in p-Toluidinlösung auf 90 bis 100°.

Was die Bildung der aus Amidoazobenzol und salzsaurem Anilin entstehenden Induline angeht, so sind darüber einige Thatsachen bekannt, welche auch Licht auf die Konstitution dieser Verbindungen werfen.

Zunächst ist zu bemerken, dass bei dieser Bildungsweise stets Ammoniak auftritt. Glatter erhält man jedoch nach O. N. Witt[4]) das gewöhnliche Indulin: $C_{18}H_{15}N_3$, wenn man von Phenylamidoazobenzol ausgeht und dasselbe mit salzsaurem Anilin mit oder ohne Zusatz von Anilin erhitzt. Dabei wird kein Ammoniak abgespalten. Diese Bildungsweise zeigt, dass in dem Indulin der Rest des Diphenylamins enthalten ist. Noch einfacher erfolgt die Indulinbildung, wenn man das Anilinsalz der Phenylamidoazobenzolsulfosäure mit Anilin erhitzt, wobei Sulfanilsäure abgespalten wird. In diesem Falle ist demnach eine Sprengung der Azogruppe unter Reduktion derselben eingetreten.

Nach H. Caro[5]) ist es für die Indulinbildung wesentlich, dass die in demselben Benzolrest eingefügten Stickstoff-, resp. Stickstoff- und Sauerstoffatome sich relativ zu einander in die Parastellung begeben können. Ist dieser Eintritt z. B. durch Chlor oder Methyl verwehrt, so findet keine Indulinbildung statt. Nach Caro geht vermuthlich bei der Einwirkung von Azokörpern auf Anilinsalze die Stickstoffbindung der ersteren ganz oder theilweise in die beständigere Kohlenstoffstickstoffbindung über und vielleicht findet auch noch, namentlich bei höherer Temperatur Diphenylbildung im Molekül statt.

Letzteres scheint insofern Bestätigung zu finden, als O. N. Witt[6]) bei der Destillation des Indulins: $C_{18}H_{15}N_3$, mit Kalk Karbazol neben Anilin, Benzol und Diphenylamin erhielt.

---

[1]) Ber. (1888) 21, 686. — [2]) Ber. (1888) 21, 2617. — [3]) Ber. (1884) 17, 82; vergl. auch C. Kimich, Ber. (1875) 8, 1031. — [4]) Ber. (1879) 12, 259. — [5]) Neues Handwörterbuch 3, 791. — [6]) Ber. (1877) 20, 1541.

Nach O. Fischer und E. Hepp[1]) besitzt das schwerlösliche Indulin (Indulin 6 B): $C_{36}H_{27}N_5$, die Formel

$$C_6H\begin{cases} \begin{matrix} N \\ N \end{matrix} > C_6H_4 \\ \;|\; C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \\ N.C_6H_5 \end{cases} =$$

C_6H_5 — NH — N — N — C_6H_5 — NH — C_6H_5 — N — C_6H_5

Darstellung. Das Indulin, welches man durch Einwirkung von Amidoazobenzol auf salzsaures Anilin erhält, ist stets ein Gemenge von dem rothen Indulin mit blauen Indulinen. Letztere entstehen bei einem grossen Ueberschuss von Anilin und längerer Dauer der Schmelze. Als Beispiel sei folgendes Verfahren[2]) hier angeführt:

250 kg Anilin (Blauöl) werden mit 24 kg Salzsäure von 35 Proc. gemischt. In diese Mischung lässt man eine Lösung von 14,4 kg Natriumnitrit einlaufen, überlässt dann die Masse längere Zeit sich selbst und erhitzt dann mit Dampf auf 40 bis 50°, um die Umlagerung des Diazoamidobenzols in Amidoazobenzol zu vollenden. Das Reaktionsprodukt wird hierauf in einem Fuchsinschmelzkessel mit 60 kg trockenem Anilinsalz versetzt und in der Weise erhitzt, dass gegen das Ende der circa vier Stunden dauernden Reaktion die Temperatur der Schmelze 175 bis 180° beträgt. Das so erhaltene Indulin lässt sich sehr leicht sulfuriren. Sowohl das spritlösliche wie das wasserlösliche Produkt zeigen reinen Blaustich.

Echtblau, spritlöslich.

Das durch Verschmelzen von salzsaurem Anilin mit Amidoazobenzol erhaltene spritlösliche Indulin, dessen Nüance je nach den Bedingungen mehr röthlich (Echtblau R spritlöslich) oder bläulich (Echtblau B spritlöslich) ist, bildet ein blauschwarzes, in Wasser unlösliches Pulver. In Alkohol ist es mit blauvioletter Farbe löslich. Salzsäure färbt die alkoholische Lösung fast rein blau. Natronlauge ruft in der alkoholischen Lösung eine schmutzigrothe Färbung und einen Niederschlag hervor. Koncentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein violettblauer Niederschlag aus.

Anwendung. Der grösste Theil des hergestellten Echtblaus spritlöslich dient zur Herstellung der entsprechenden wasserlöslichen Farbstoffe. Neuerdings wird auch viel spritlösliches Indulin in Lösung

---

[1]) Ber. (1888) 21, 2619. — [2]) Privatmittheilung von Herrn Weber.

von Aethylweinsäure, Lävulinsäure, Acetinen etc. für Blaudruck auf Baumwolle verwendet. Die so bereiteten blauen Pasten kommen als Druckblau [A], Acetinblau [B], Lävulinblau [M], Indigen D, F [By], Pelikanblau [Zimmer] etc. in den Handel. Die Anwendung von Methyl- und Aethylweinsäure wurde von Brandt und Cosmanos empfohlen. Die Wirkung derselben beruht darauf, dass der Weinsäureäther bei dem Dämpfen der aufgedruckten Farbe in den betreffenden Alkohol und Weinsäure zerfällt, wobei der Alkohol das Indulin löst und sodann verdampft. Das Indulin wird auf der Faser sehr gut fixirt. Leider hat das Verfahren den Uebelstand, dass die Weinsäure das Gewebe stark angreift. Die Anwendung der Lävulinsäure für Druckblau liessen sich die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning (D. R.-P. Nr. 34515), den Glycerinäther die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R.-P. Nr. 37064) patentiren.

1. Druckblau mit Aethylweinsäure.

68,0 kg	Verdickung,
7,5 „	Aethylweinsäure (von ca. 36 Proc.),
4,5 „	Oelemulsion,
10,0 „	Farbstoffpaste von 25 Proc.,
10,0 „	Tanninlösung
100 kg	

Die Farbe entwickelt sich am schönsten auf fettpräparirtem Stoff, der nach dem Dämpfen durch dünne Säure gezogen wurde, um alle Alkalisalze zu entfernen, doch lässt sich auch gewöhnlicher fettpräparirter oder unpräparirter Stoff verwenden. 40 Minuten mässig feuchter Dampf genügt, um die vorher scharf getrocknete Farbe zu fixiren. Länger als eine Stunde zu dämpfen ist nicht räthlich, da dann leicht, ebenso wie bei zu trockenem Dampf Schwärzung eintritt. Vor dem Waschen oder Seifen ist eine Brechweinsteinpassage nöthig.

Statt Oelemulsion kann auch das entsprechende Quantum Oel angewandt werden, welches sehr gut mit der Verdickung verrührt werden muss. Die Reihenfolge der Mischung muss streng eingehalten und vor Allem das Tannin erst zugegeben werden, wenn alle übrigen Ingredienzien gut zusammen vermischt sind.

Verdickung:	18 kg	Stärke	zu 100 kg verkocht.
	60 Liter	Wasser	
	40 „	Essigsäure von 6° B.	
Tanninlösung:	1 kg	trockenes Tannin	
	1 „	Traganthwasser	

Oelemulsion: 250 g Seifenwurzel in 100 ccm Wasser abgekocht und die neutrale oder mit Ammoniak neutralisirte Lösung auf 1000 ccm gebracht. Damit werden 6 kg Oel so lange geschüttelt bis die vollständige Emulsion eingetreten ist.

Aethylweinsäure: Gleiche Theile pulverisirte, scharf getrocknete Weinsäure und absoluter Alkohol werden bei 60 bis 70° C. so lange unter gutem Rühren digerirt, bis eine vollkommene Lösung eingetreten ist und eine mit Wasser verdünnte Probe mit Chlorbaryum keine Fällung mehr giebt. Methylweinsäure leistet dieselben Dienste wie Aethylweinsäure.

2. Lävulinblau.

D. R.-P. Nr. 34515 vom 8. Mai 1885. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning. — Neuerung im Verfahren zum Bedrucken von Textilfasern.

Beim Bedrucken der Textilfaser mit solchen Farbstoffen, welche als Tanninverbindungen fixirt werden, verwendete man seither Mischungen, welche ausser dem Farbstoff, der Verdickung etc. noch Weinsäure, Methyl- oder Aethylweinsäure enthielten. Obige Firma hat nun gefunden, dass die genannten Säuren sich mit Vortheil durch Lävulinsäure ersetzen lassen. Die Lävulinsäure ist billig, greift beim Dämpfen die Faser nicht an und veranlasst eine schönere Entwickelung des Farbstoffs.

Auch die Essigsäure lässt sich beim Zeugdruck durch Lävulinsäure ersetzen, so z. B. beim Bedrucken des Stoffs mit Alizarin oder Farbstoffen, welche in ähnlicher Weise wie das Alizarin als Thonerde- oder Chromlacke auf der Faser fixirt werden; es hat die Lävulinsäure vor der Essigsäure den Vorzug, dass sie mit Wasserdampf nicht flüchtig ist, also beim Dämpfen des bedruckten Gewebes nicht entweicht.

Zweckmässig verwendet man beim Drucken lävulinsaure Salze der Farbbasen oder Mischungen der Farbstoffe mit Lävulinsäure, wie man solche erhält, indem man in einer „Nassmühle" die Lävulinsäure mit der getrockneten oder besser noch etwas feuchten Farbbase oder dem Farbstoff so lange mahlt, bis eine vollständige Mischung der Komponenten erreicht ist.

Beispiel 1. Der Stoff wird bedruckt mit einer Mischung von:

183 Theilen Druckblau (Indulin) als Paste von 25 Proc.,
500 „ Lävulinsäure,
40 „ Oelemulsion,
630 „ Essigsäurestärkeverdickung,
100 „ Traganthtannin (50 Thle. Traganthschleim und 50 Thle. Tannin),

und die Farbe dann durch Dämpfen des bedruckten Stoffes entwickelt.

Beispiel 2. „Lävulinblau" (Mischung von lävulinsaurem Indulin mit Lävulinsäure) wird erhalten durch Eintragen von 1 Thl. feuchter Indulinbase in 3 Thle. Lävulinsäure und innige Vermischung der Komponenten. Das Produkt bildet eine zähflüssige Masse, welche in dieser Gestalt in den Handel gebracht wird und direkt (unter Zusatz einer Verdickung) beim Zeugdruck benutzt werden kann.

Patentanspruch: Verwendung der Lävulinsäure an Stelle der Weinsäure, Methyl- oder Aethylweinsäure, sowie Essigsäure beim Bedrucken von Textilfasern mit Farbstoffen, welche als Tanninverbindungen oder in Form von Metalllacken fixirt werden.

3. Acetinblau.

D. R.-P. Nr. 37064 vom 26. Februar 1886. — Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen. — Verfahren zur Darstellung von Farbstofflösungen und Druckfarben aus den basischen Anilinfarbstoffen unter Anwendung von Acetinen, Acetochlorhydrinen und Chlorhydrinen des Glycerins.

Die Erfindung bezweckt eine vollkommnere Fixirung der basischen Anilinfarbstoffe auf der Pflanzenfaser, als dies bei Anwendung der zur Zeit bekannten Druckmethoden der Fall ist.

Bekanntlich lassen sich diese Farbstoffe am vollkommensten dadurch fixiren, dass man sie auf der Faser in ihre schwer- oder unlöslichen Tanninverbindungen überführt. Zu diesem Zweck werden meistens Dampffarben aufgedruckt, welche ausser den erforderlichen Mengen von Farbstoff, Tannin und Verdickung noch gewisse Lösungsmittel (Alkohol, Holzgeist, Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Aethylweinsäure und dergleichen) enthalten, durch deren Vermittlung die Bestandtheile der Tanninverbindung während des Druckens und Dämpfens hinlänglich in Lösung erhalten werden sollen, um im gelösten Zustande in die Zeugfaser dringen und dort sich vereinigen zu können.

Diesem Zwecke genügen aber die genannten Lösungsmittel nicht vollständig. Theils sind dieselben zu flüchtig, theils ist ihr Lösungsvermögen ein zu geringes, zum Theil auch greifen sie die Zeugfaser an. Diese Mängel machen sich um so mehr bemerkbar, je koncentrirter die Druckfarbe und je schwerer löslich die Farbstoffe sind; sie treten daher z. B. bei dem Aufdruck dunkler Safranin- und Methylenblauböden und insbesondere bei Anwendung der Indulinfarbstoffe hervor, mit denen man nach den bekannten Methoden bisher nur auf Kosten der Haltbarkeit der Faser intensive, klare und völlig fixirte Farben erzielen konnte.

Nach unseren Beobachtungen finden sich nun die gerügten Mängel bei den Chlorhydrinen und Estern des Glycerins mit den Anfangsgliedern der Fettsäurereihe nicht vor.

Während das Glycerin selbst nicht die Eigenschaften eines zur Darstellung guter Farbstofflösungen und Druckfarben geeigneten Lösungsmittels besitzt, lässt sich durch Anwendung seiner genannten Derivate der Zweck unserer Erfindung in vollständigem Maasse erreichen.

Für die praktische Verwendung sind besonders die Chlorhydrine, Acetochlorhydrine und Acetine des Glycerins geeignet, und von diesen haben uns wieder das Mono- und Diacetin oder Gemenge derselben mit geringen Mengen des Triacetins, wie man solche z. B. am einfachsten durch 48stündiges Kochen von Glycerin mit etwa der doppelten Menge Eisessig am Rückflusskühler und Abdestilliren der überschüssigen Essigsäure erhält, die besten Ergebnisse geliefert.

Ein derartiges Gemisch der Acetine soll in Nachstehendem kurz als „Acetin“ bezeichnet werden.

Die genannten Glycerinderivate lassen sich auf zweierlei Weise zur Darstellung von Druckfarben verwenden. Entweder benutzt man ihr ausgezeichnetes Lösungsvermögen für die Anilinfarbstoffe und stellt aus letzteren

durch Digeriren auf dem Wasserbade die entsprechenden, möglichst gesättigten Farbstofflösungen dar, oder man setzt sie der fertig bereiteten Druckfarbe an Stelle der bisher verwendeten Lösungsmittel zu. Im ersten Falle werden die Farbstofflösungen zweckmässig durch den Farbstofffabrikanten dargestellt und dem Drucker als Ersatz der bisher gebräuchlichen Teigfarben geliefert.

Folgende Beispiele erläutern die Ausführung unseres Verfahrens:

Beispiel 1.

1. Farbstofflösung.

10 kg . . . . Indulin werden in
40 „ . . . . Acetin bei 80 bis 90° C. gelöst.

2. Druckfarbe.

12 kg . . . . vorstehender Farbstofflösung werden mit
85 „ . . . . Stärkeverdickung und
3 „ . . . . Tannin gemischt.

Beispiel 2.

Druckfarbe.

10 kg . . . . Indulinteig von 25 Proc. Trockengehalt,
77 „ . . . . Stärkeverdickung,
3 „ . . . . Tannin werden gemischt und mit
10 „ . . . . Acetin versetzt.

Bei Anwendung der mit Wasser mischbaren Glycerinderivate zur Bereitung vorstehender Druckfarben ist ein weiterer Zusatz von Essigsäure nicht erforderlich, dagegen empfiehlt sich ein solcher beim Gebrauch der schwer-, beziehungsweise unlöslichen Glycerinester (Triacetin, Acetochlorhydrin, Dichlorhydrin).

Die besten Resultate werden nach der Druckmethode des Beispiels 1 erhalten.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Farbstofflösungen und Druckfarben aus den basischen Anilinfarbstoffen unter Anwendung des Monoacetins, Diacetins, Triacetins oder der Gemische derselben (Acetine), des Acetochlorhydrins, Acetodichlorhydrins, Monochlorhydrins und Dichlorhydrins des Glycerins.

Echtblau.

Durch Behandlung der rothen und blauen Marken des Indulins aus Amidoazobenzol mit Schwefelsäure werden Sulfosäuren dargestellt, deren Natronsalze unter den Marken Echtblau R, Echtblau B, Echtblau grünlich, Indulin etc. in den Handel kommen.

Auch nach der Anzahl der eingetretenen Sulfogruppen werden verschiedene Marken von Echtblau unterschieden.

Die Farbstoffe bilden meistens bronceglänzende, in Wasser mit blauvioletter Farbe lösliche Pulver. Alkohol löst sie mit blauer

Farbe. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung wird die letztere blauer. Natronlauge verursacht in der wässerigen Lösung eine braunviolette Fällung. In koncentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit blauer Farbe; beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser wird eine violette Lösung erhalten.

Anwendung. Zum Färben wird der Farbstoff zunächst in circa 100 Thln. kochendem Wasser aufgelöst. Seide wird in einem mit Schwefelsäure gebrochenen Sudseifenbade gefärbt; man beginnt bei circa 35° und erhitzt bis zum Sieden. Schliesslich schönt man mit Schwefelsäure. Baumwolle wird mit Tanninlösung oder für dunkle Farben mit Gallusabkochung gebeizt, dann in einem zweiten Bade mit Brechweinsteinlösung behandelt und endlich in das kochende Färbebad gebracht, welches 15 bis 20 Proc. Alaun und wenig Schwefelsäure enthält. Um grüne Töne zu erhalten nimmt man Weinsteinsäure statt der Schwefelsäure. Wolle wird gewöhnlich vor dem Färben mit einer schwachen Lösung von Chlorkalk behandelt und sodann mit verdünnter Salzsäure ausgespült.

Die niederen Sulfurirungsstufen des Echtblaus können wie Alkaliblau gefärbt werden. Zu diesem Zweck wird die von Alkali befreite Wolle mit dem Farbstoff $^1/_2$ bis 1 Stunde ohne jeden weiteren Zusatz angekocht und auf getrenntem Bade, ohne zu spülen, abgesäuert. Für kräftige Nüancen wird das Bad mit 8 bis 10 Proc. Farbstoff angesetzt und bei ferneren Operationen mit circa 4 Proc. des zu färbenden Materials ergänzt. Ganz dunkle Töne erzielt man, wenn man vorher mit Blauholz und Eisenalaun anfärbt (grundirt) und dann mit Echtblau übersetzt, oder das Echtblau mit Blauholz und Eisenalaun ankocht und darauf die Wolle auf das Absäurebad bringt. Modefarben, wie Braun, Olive etc. lassen sich leicht herstellen, wenn man im Absäurebade mit anderen sich mit Säure färbenden Farbstoffen, wie Rubin S, Säuregelb D etc. nüancirt.

Für diese Farbstoffe hat sich auch folgendes Verfahren bewährt. Auf 10 kg Wolle bereitet man ein Bad von:

200 Liter Wasser,
100 g oxalsaurem Ammoniak und circa
250 bis 400 „ Farbstoff.

Hierin behandelt man die Wolle, indem man zum Kochen treibt, ungefähr $1^1/_2$ Stunden, spült und geht auf ein heisses Bad von

200 Liter Wasser und
450 g Weinsteinpräparat.

In diesem zweiten Bade kann das Blau mit Guineagrün, Säureviolett oder mit anderen säurefärbenden Farben beliebig nüancirt

werden. Es ist nicht unbedingt nöthig, die Waare nach dem Färben auf dieses zweite Säurebad zu bringen; sie kann auch aus dem ersten Bade fertig gemacht werden. Die Bäder können weiter benutzt werden.

Die höheren Sulfurirungsstufen werden auf Wolle mit Glaubersalz und Schwefelsäure, resp. saurem schwefelsaurem Natron (Weinsteinpräparat) gefärbt. Um mit Echtblau Tuche schwarzblau zu färben, werden dieselben mit Chromkali, Glaubersalz, etwas Schwefelsäure und der nöthigen Menge Echtblau eine Stunde gesotten, dann durch Wasser gezogen und mit Blausalz ausgefärbt.

Andere Induline aus Amidoazoverbindungen und Oxyazoverbindungen.

Bei der Einwirkung von Phenolen auf Amidoazobenzol und andere Amidoazoverbindungen, ferner von Anilin auf Oxyazoverbindungen und endlich von Phenylendiamin auf Amidoazobenzol und andere Amidoazoverbindungen entstehen sehr zahlreiche indulinartige Substanzen, deren Darstellung durch Patente geschützt ist. Ueber den wissenschaftlichen und technischen Werth der in diesen Patenten niedergelegten Erfindungen ist kaum etwas bekannt. Von den daselbst beschriebenen Farbstoffen scheint noch keiner in den Handel zu kommen.

D. R.-P. Nr. 18360 vom 19. März 1881. Erloschen. — Joh. Rud. Geigy. — Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Amidoazokörpern auf Phenole oder Chinone für sich oder in Gegenwart wasserentziehender Mittel.

Amidoazokörper, welche durch Kombination von Diazoverbindungen mit aromatischen Aminen entstehen, wirken bei höherer Temperatur auf phenolartige oder chinonartige Körper für sich oder bei Zusatz von wasserentziehenden Mitteln ein und liefern Farbstoffe.

Es können zur Anwendung kommen von:

A) Amidoazokörpern: 1. Amidoazobenzol. 2. Amidoazotoluol. 3. Anilin-azo-toluol. 4. Toluidin-azo-benzol [1]). 5. Amidoazoxylol. 6. Anilin-azo-xylol. 7. Xylidin-azo-benzol. 8. Toluidin-azo-xylol. 9. Xylidin-azo-toluol. 10. Amidoazonaphtalin. 11. Anilin-azo-naphtalin. 12. Toluidin-azo-naphtalin. 13. Xylidin-azo-naphtalin. 14. Naphtylamin-azo-benzol. 15. Naphtylamin-azo-toluol. 16. Naphtylamin-azo-xylol. 17. Diamidoazobenzol (Chrysoïdin). 18. Benzol-azo-Toluylendiamin. 19. m-Amidobenzol-azo-m-phenylendiamin (Phenylenbraun). 20. Diamidoazotoluol, ferner deren

---

[1]) Die Nomenklatur ist hier die in dem Patent benutzte.

Halogen-, Nitro- und Sulfoderivate, welche entweder durch Substituirung der Amidoazoderivate oder Kombination der substituirten Diazokörper mit einem einfachen oder substituirten Amin erhalten sind. Besonders angeführt werden: 21. Chloramidoazobenzol (aus Diazochlorbenzol und Anilin). 22. Chlorbenzol-azo-nitranilin. 23. Benzol-azo-nitranilin. 24. Nitrobenzolazo-nitranilin. 25. Amidoazobenzolsulfosäure. 26. Benzolsulfosäure-azonaphtylamin 27. Dibrombenzolsulfosäure-azo-naphtylamin. 28. Nitrobenzolazo-naphtylaminsulfosäure.

B) Phenolen: 1. Phenol. 2. Kresol. 3. Xylenol. 4. Mesitol. 5. Thymol. 6. Naphtol. 7. Brenzkatechin. 8. Resorcin. 9. Hydrochinon. 10. Homobrenzkatechin. 11. Orcin. 12. Hydrotoluchinon. 13. Dioxynaphtalin. 14. Phloroglucin. 15. Pyrogallussäure. 16. Trioxynaphtalin. Ferner die hydroxylirten Karbonsäuren und deren Methyl- oder Aethyläther, z. B. 17. Salicylsäure. 18. m-Oxybenzoësäure. 19. p-Oxybenzoësäure. 20. Kresotinsäure. 21. Gallussäure. 22. Salicylsäuremethyläther. Ferner die einfach- und mehrfachsauren Methyl- oder Aethyläther der mehrwerthigen Phenole, z. B. 23. Guajacol. 24. Kreosol. 25. Monomethylresorcin. 26. Monoäthylpyrogallussäure. 27. Dimethylpyrogallussäure, endlich die Halogen-, Nitro- und Sulfoderivate der genannten Phenole, z. B. 28. Chlorphenole. 29. Tribromresorcin. 30. Bromnaphtole. 31. Nitronaphtole. 32. Nitrophenole. 33. Nitrosonaphtole. 34. Phenolsulfosäuren. 35. Naphtolsulfosäuren.

C) Chinonen: 1. Benzochinon. 2. Toluchinon. 3. Thymochinon. 4. Naphtochinon. 5. Anthrachinon. 6. Phenanthrenchinon. 7. Chinhydron und seine Homologen. Ferner die Substitutionsprodukte dieser Körper, z. B. 8. Chloranil. 9. Chloranilsäure. 10. Nitranilsäure. 11. Tetrabromchinon. 12. Dichlornaphtochinon. 13. Oxynaphtochinone. 14. Dibromanthrachinon. 15. Anthrachinonsulfosäuren. 16. Oxyanthrachinon.

D) Wasserentziehenden Mitteln: 1. Schwefelsäure. 2. Salzsäure. 3. Glycerin. 4. Natriumacetat. 5. Eisenchlorid. 6. Chlorzink. 7. Aluminiumchlorid. 8. Andere trockene Metallsalze.

In der vorstehenden Aufzählung ist es unterlassen worden Isomere einzelner Verbindungen speciell zu nennen, wie z. B. die verschiedenen Amidoazotoluole aus o- und m-Toluidin oder die gemischten Amidoazotoluole, dann die Amidoazonaphtaline aus den verschiedenen Naphtylaminen, die verschiedenen Naphtole etc.

Von den Substitutionsprodukten sind nur einige Typen genannt worden, der Patentanspruch erstreckt sich aber auch auf die nicht genannten Derivate.

Die allgemeine Darstellungsmethode der Farbstoffe aus den Amidoazoverbindungen und Phenolen oder Chinonen ist folgende: Das Gemenge des Amidoazokörpers (1 Mol.) mit dem Phenol oder Chinon (4 Mol.) wird für sich oder besser mit einem wasserentziehenden Mittel auf ca. 130 bis 200° erhitzt, bis der Amidoazokörper umgewandelt ist. Man nimmt, um letzteres festzustellen, von der Reaktionsmasse von Zeit zu Zeit Proben, löst sie in etwas Weingeist auf und prüft, ob mit einer Säure oder mit einem Alkali durch die bekannte Farbenänderung sich der Amidoazokörper noch bemerkbar macht. (Die neutrale oder alkalische Lösung der Amidoazokörper ist fast durchweg gelb bis gelbroth und geht bei Säurezusatz über in Roth, Violett oder Blau). Auch lassen Intensitätsproben leicht das Ende der Farbstoffvermehrung erkennen.

Die Schmelze wird mit angesäuertem Wasser ausgekocht, der meistens schwerlösliche Farbstoff abfiltrirt oder in den wenigen Fällen, wo er in säurehaltigem Wasser löslich ist (wie z. B. bei Anwendung von Diamido- oder Triamidoazokörpern), mit Kochsalz daraus niedergeschlagen. Nach dem Auswaschen wird durch Behandeln mit schwach alkalischem Wasser der Farbstoff von noch anhaftendem phenolartigem Körper völlig befreit und auf einem Filter gesammelt oder in den Fällen, wo er in Alkali löslich ist (wie z. B. bei Anwendung von Sulfo- oder Nitroderivaten der Amidoazokörper oder von mehrwerthigen Phenolen), durch Ausfällen mit Kochsalz gewonnen. Die so erhaltenen Farbstoffe sind zum Theil direkt als wasserlöslich oder als spritlöslich verwendbar. Sie können aber auch nach den bekannten Methoden mit Schwefelsäure oder Schwefelsäuremonochlorhydrin in ihre Sulfosäuren verwandelt werden, um mannigfaltigere Anwendung zuzulassen.

Die Nüancen dieser Farbstoffe variiren, je nach den Komponenten, sehr oft in frappantester Weise auch da, wo sich die Komponenten nur durch die verschiedene Stellung einzelner Atome oder Atomgruppen im Molekül unterscheiden, wie nachfolgend an einigen Beispielen gezeigt wird. Es ist deshalb nicht möglich, die erhaltenen Farbstoffe nach den sie erzeugenden Körperklassen zu gruppiren, doch gilt im Allgemeinen, dass ich nach den vorbeschriebenen Reaktionen blaue, violette, rothe, braune, graue und gelbe Farbstoffe erhalten habe, von denen einzelne bemerkenswerthe Fluorescenzerscheinungen zeigen.

Speciell beschrieben werden die Darstellungsmethoden der Farbstoffe aus Amidoazobenzol mit Phenol, Naphtol, Nitrophenol, Salicylsäure und Anthrachinon, Amidoazonaphtalin mit Naphtol und Diazoresorcin, Diamidoazobenzol mit Phenol, Dinitroamidoazobenzol mit Phenol und Benzol-p-sulfosäure-azo-β-naphtylamin mit Phenol. Hiervon sind die ersten sechs im Folgenden angeführt.

1. Amidoazobenzol mit Phenol.

8 kg salzsaures Amidoazobenzol und 13 kg Phenol werden in einem mehr tiefen als weiten emaillirten eisernen Kessel im Oelbade circa drei bis vier Stunden auf 180 bis 200° C. erhitzt. Die gelbe Schmelze geht über in Violettblau bis Blau. Sobald Proben davon in Weingeist sich nicht mehr grünlich lösen (durch Farbenmischung aus dem gelben Amidoazobenzol mit dem entstandenen Blau) und die Lösung auf Zusatz von Salzsäure nicht mehr röthlich wird, hebt man den Kessel aus dem Oelbade. Die Schmelze wird noch heiss ausgeschöpft, nach dem Erkalten und Festwerden in Stücke zerklopft und mit schwach angesäuertem Wasser ausgekocht. Dieses nimmt das überschüssige Phenol, sowie einen violettrothen Farbstoff auf, dessen Menge um so geringer ist, je länger man die Schmelze erhitzt hat. Der Rückstand wird gewaschen und mit schwach alkalisch gemachtem Wasser behandelt. Dabei geht ein Theil in Lösung, wird filtrirt und aus dem Filtrat durch Eindampfen oder Ausfällen mit Kochsalz, Pressen und Trocknen gewonnen. Dieser Farbstoff färbt Seide und Wolle direkt rein blau. Der in alkalischem Wasser unlösliche Theil wird nach dem Trocknen mit seinem dreifachen Gewicht englischer Schwefelsäure im Wasserbade so lange behandelt, bis eine Probe in alkalischem Wasser sich löst. Das Gemisch wird in Wasser gegossen, die schwer lösliche Sulfosäure nach Abfiltriren in das Natronsalz verwandelt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Seide und Wolle,

wie der in Alkali lösliche, rein blau. Seine Menge vermehrt sich durch längeres oder höheres Erhitzen der Schmelze, nur erhält dann das Blau einen Stich ins Graue.

Man kann die Reaktion durch Zusatz eines der angegebenen wasserentziehenden Mittel begünstigen; sie verläuft dann bei niedrigerer Temperatur und liefert grössere Ausbeute an dem direkt alkalilöslichen Blau.

In ganz derselben Weise reagiren das Phenol oder seine Homologen auch mit den verschiedenen Amidoazotoluolen und höheren Homologen. Die dabei entstehenden Farbstoffe sind ebenfalls zum Theil alkali-, zum Theil spritlöslich und zeigen ungefähr dieselben Nüancen, jedoch etwas unreiner blau, mit Stich ins Graue oder Bräunliche.

2. Amidoazobenzol mit Naphtol.

4 kg salzsaures Amidoazobenzol, 10 kg α-Naphtol und 10 kg Chlorzink, in derselben Weise wie bei 1. erhitzt, geben nach Auskochen der Schmelze, erst mit säurehaltigem, dann mit alkalischem Wasser, einen grauen, spritlöslichen Farbstoff. Die alkoholische Lösung zeigt eine braunrothe Fluorescenz.

Ganz ebenso verbindet sich das β-Naphtol mit Amidoazobenzol, nur muss hier etwas länger erhitzt werden. Der entstehende graue Farbstoff löst sich in Alkohol roth, mit grüner Fluorescenz.

Die beiden Farbstoffe, wie bei 1. angegeben, sulfonirt und ins Natronsalz verwandelt, können ihrer Echtheit wegen technische Verwendung finden.

Ganz ähnlich reagiren die Homologen des Amidoazobenzols auf die Naphtole.

3. Amidoazonaphtalin mit Naphtol.

4 kg α-Amidoazonaphtalin, 7,7 kg β-Naphtol und 10 kg Chlorzink im Oelbad auf 150 bis 160° C. erhitzt, geben nach derselben Behandlung, wie unter 1. und 2. angegeben, einen tief rosa, in Alkohol löslichen Farbstoff, der eine hübsch zinnoberrothe Fluorescenz zeigt, ähnlich wie das sogenannte Magdalaroth. Von den begleitenden violettbraunen Farbstoffen wird er, wie dieses, am besten durch wiederholtes Auskochen mit schwach angesäuertem Wasser befreit. Der Farbstoff theilt auch, wie das Magdalaroth, der damit gefärbten Seide seine Fluorescenz mit.

Bemerkenswerth ist, dass das α-Naphtol, sowie das β-Amidoazonaphtalin keine ähnlichen Farbstoffe erzeugen, sondern nur schwierig reagiren unter Bildung unschöner gelb- oder graubrauner Farbstoffe.

Analog reagiren dagegen auf das α-Amidoazonaphtalin auch das Phenol und seine Homologen unter Bildung rother bis violettrother Farbstoffe, die aber nicht die Schönheit des β-Naphtolproduktes erreichen, weniger echt sind und keine oder nur schwache Fluorescenz zeigen.

4. Amidoazobenzol mit Nitrophenol.

4 kg salzsaures Amidoazobenzol, 10 kg Paranitrophenol und 10 kg Glycerin, unter denselben Bedingungen wie unter 1. auf 130 bis 150° C. erhitzt, geben bei Befolgung derselben Reinigungsmethode einen spritlöslichen, violetten Farbstoff.

Orthonitrophenol giebt unter denselben Bedingungen einen blauen, das Metanitrophenol einen grauen Farbstoff.

Analog reagiren auf diese Phenole auch die Homologen des Amidoazobenzols.

5. Amidoazobenzol mit Salicylsäure.

4 kg salzsaures Amidoazobenzol, 10 kg Salicylsäure und 10 kg Chlorzink werden auf 160 bis 170° C. erhitzt; es entsteht ein spritlöslicher, perlgrau färbender Farbstoff, der nach den mehrfach angegebenen Methoden ausgekocht und gereinigt wird.

Metaoxybenzoësäure giebt unter denselben Bedingungen einen braungrauen, Paraoxybenzoësäure einen violetten Farbstoff.

Aehnlich reagiren mit den Oxybenzoësäuren und deren Homologen die Homologen des Amidoazobenzols.

6. Amidoazonaphtalin mit Diazoresorcin.

3 kg α-Amidoazonaphtalin, 10 kg Diazoresorcin (nach Weselsky), 12 kg Chlorzink, erhitzt auf 130 bis 140° C., Schmelze mit säurehaltigem Wasser ausgekocht, Rückstand in alkalischem Wasser gelöst, ausgesalzen und filtrirt, giebt einen hübsch braun färbenden, wasserlöslichen Farbstoff.

Aehnlich reagiren Amidoazobenzol und seine Homologen.

D. R.-P. Nr. 36899 vom 11. März 1886. — Dahl und Co. in Barmen. — Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Induline durch Einwirkung von Diaminen der Benzolreihe auf Amidoazoverbindungen derselben, sowie zur Oxydation der Farbstoffe auf der Faser.

1. Verfahren zur Darstellung der wasserlöslichen basischen Induline.

Durch Einwirkung von Anilin und dessen Homologen auf Amidoazobenzol, Phenylamidoazobenzol u. s. f. entstehen bekanntlich blaue, spirituslösliche Farbstoffe, sogenannte Induline, welche theils als solche, theils als wasserlösliche Sulfosäuren in der Wollfärberei Anwendung finden, zum Färben von Baumwolle aber ganz unbrauchbar sind.

Da die Farben, welche mittelst der Induline auf Wolle erzielt werden können, grosse Aehnlichkeit mit den durch die Indigoküpe zu erhaltenden besitzen, also zu den in der Baumwoll- und Leinenfärberei am meisten gebrauchten gehören, so schien es von Wichtigkeit zu sein, wasserlösliche basische Farbstoffe der Indulingruppe ausfindig zu machen. Brauchbare Resultate wurden erzielt, als wir anstatt des Anilins Diamidoderivate des Benzols mit Amidoazoverbindungen desselben zusammenschmolzen.

Zur Darstellung der neuen indulinartigen Farbstoffe schmilzt man am besten gleiche Theile eines Diamidoderivats des Benzols, Toluols oder Xylols und des salzsauren Salzes einer Amidoazoverbindung derselben zusammen und hält ungefähr drei Stunden lang auf einer Temperatur von 180°; ähnlich wie beim bekannten Indulinprocess beobachtet man den Verlauf der Reaktion durch häufiges Probeziehen und unterbricht dieselbe, sobald der gewünschte Farbton erreicht ist.

Hierauf versetzt man mit Natronlauge, bläst die beim Process entstandenen flüchtigen Produkte durch Wasserdampf ab und wäscht nachher vollständig mit Wasser aus.

Das rückständige, schwarz aussehende Harz wird darauf in der eben dazu hinreichenden Menge Salzsäure gelöst, abfiltrirt, der gelöste Farbstoff durch Kochsalz ausgefällt, durch Umlösen gereinigt, wieder ausgefällt, gepresst und getrocknet.

Im Anschluss an diese allgemeinen Angaben beschreiben wir in Folgendem die von uns bei der Fabrikation des wasserlöslichen Indulins aus salzsaurem Amidoazobenzol und Paraphenylendiamin befolgte Methode.

100 kg salzsaures Amidoazobenzol werden mit 100 kg Paraphenylendiamin in einem mit Destillirvorrichtung versehenen Blauschmelzkessel drei bis vier Stunden lang auf 180° erhitzt. Gegen Ende der Operation verdickt sich die Masse, worauf man den Deckel des Kessels abheben und die Masse mit einem eisernen Rührer aufrühren muss.

Zeigt eine herausgenommene und in salzsäurehaltigem Wasser gelöste Probe den richtigen Farbton, so giebt man die Schmelze in einen Abtreibkessel, versetzt mit 90 kg Natronlauge von 33° B., bläst die flüchtigen Verunreinigungen mit Wasserdampf ab, wäscht das zurückbleibende Harz vollständig mit Wasser aus, lässt darauf erkalten, zerkleinert und löst mit der hierzu nöthigen Menge Salzsäure auf.

Die Abscheidung des Farbstoffs erfolgt in der oben angegebenen Weise. Nach unseren Beobachtungen können alle bekannten Diamine des Benzols, Toluols und Xylols, sowie alle Amidoazoderivate derselben, ferner anstatt der letzteren Dimethyl-, Diäthyl-, Phenyl- und Tolylamidoazoverbindungen der genannten Kohlenwasserstoffe und die unter den Namen Tropäolin D und Tropäolin 00 bekannten Salze der Sulfosäuren des Dimethyl- und Phenylamidoazobenzols, sowie Chrysoïdin und Bismarckbraun zur Gewinnung wasserlöslicher Induline dienen.

Sämmtliche Glieder dieser Farbstoffgruppe sind in Wasser leicht löslich und färben Baumwoll- und Leinenfaser sowohl in ungebeiztem als gebeiztem Zustande je nach den in Anwendung gebrachten Rohmaterialien blau bis rothviolett, bei vorangehender Tannirung der Faser werden die Ausfärbungen kräftiger. Wolle wird am besten ohne jede Beize gefärbt.

Technisch wichtig sind ganz besonders die durch die Einwirkung der Paradiamine auf salzsaures Amidoazobenzol oder Amidoazotoluol entstehenden Farbstoffe, da sie ganz wesentlich lichtechter sind und blauere Nüancen liefern, als die mit Metadiaminen dargestellten.

2. Verfahren zur Oxydation der mittelst wasserlöslicher Induline auf Woll-, Baumwoll- und Leinenfaser hergestellten Farben.

Setzt man zu der wässerigen Lösung irgend eines der oben beschriebenen wasserlöslichen Induline ein Oxydationsmittel, z. B. chromsaures Kali, so entsteht beim Erwärmen ein dunkler, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Diese Eigenschaft unserer neuen Farbstoffe, durch Oxydationsmittel dunkler und unlöslich zu werden, setzt uns in Stand, den auf der Faser erzielten Farben bei tieferem Ton vollständige Waschechtheit zu geben. Zu dem Ende ziehen wir die mit 2 bis 3 Proc. Farbstoff gefärbte Woll-, Baumwoll- oder Leinenwaare durch ein etwa 60° warmes, 5 bis 7 Proc. vom Gewicht der Waare chromsaures Kali enthaltendes Bad und waschen nachher mit Wasser aus. Wir fanden, dass alle in der Anilinschwarzfärberei gebräuchlichen Oxydationsmittel Anwendung finden können und erhielten z. B. durch

chromsaures Kali, Ferridcyankalium, chlorsaures Kali und Eisenchlorid gleich gute Resultate.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch mehrstündige Einwirkung von Diaminen des Benzols, Toluols oder Xylols auf Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Amidoazoxylol, gemischte Amidoazoverbindungen des Benzols, Toluols und Xylols, Dimethyl-, Diäthyl-, Phenyl- und Tolylamidoazoverbindungen der genannten Kohlenwasserstoffe und die unter den Namen Tropäolin D und Tropäolin 00 bekannten Sulfosäuren des Dimethyl- und Phenylamidoazobenzols, sowie Chrysoïdin und Bismarckbraun bei einer Temperatur von ca. 180° und Ueberführung der erhaltenen Farbstoffbasen in deren Salze.

2. Verfahren zur Oxydation der auf Woll-, Baumwoll- oder Leinenfaser mittelst der im Patentanspruch 1 charakterisirten Farbstoffe erzielten Farben durch Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie Kaliumbichromat, Kaliumchlorat, Ferridcyankalium, Eisenchlorid.

D. R.-P. Nr. 39763 vom 26. Juni 1886. — Dahl und Co. in Barmen. — Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Induline durch Einwirkung von Diaminen der Benzolreihe auf Amidoazoverbindungen derselben, sowie zur Oxydation der Farbstoffe auf der Faser. Zusatz zum Patent Nr. 36899 vom 11. März 1886.

Weitere Untersuchungen über die Darstellung der wasserlöslichen Induline (s. Patent Nr. 36899) haben gezeigt, dass anstatt der früher angegebenen Amidoazoverbindungen auch Monomethyl- und Monoäthylamidoazobenzol und -toluol, Methyl- bezw. Aethylphenylamidoazobenzol oder -toluol, sowie diejenigen Sulfosäuren der früher genannten Amidoazoverbindungen, welche die Sulfogruppe in dem die Azogruppe liefernden Theil enthalten, also z. B. die gewöhnliche Amidoazobenzolmonosulfosäure, Phenylamidoazobenzolmonosulfosäure u. dergl. Verwendung finden können und die Natur der entstehenden Farbstoffe nur von der mit der Diazoverbindung kombinirten Base, nicht aber von der verwendeten Diazoverbindung abhängig ist, so dass z. B. Phenylamidoazobenzolmonosulfosäure denselben Farbstoff liefert wie Phenylamidoazotoluolmonosulfosäure.

Die Darstellung der Farbstoffe geschieht genau in derselben Weise, wie im Patent Nr. 36899 angegeben wurde, indem man gleiche Theile der Amidoazoverbindung, gleichgiltig ob Salz oder Sulfosäure, und des Diamins der Benzolreihe zusammen erhitzt und so lange auf einer Temperatur von circa 185° erhält, bis eine Probe die gewünschte Nüance zeigt.

Dann wird ausgeschöpft, die erkaltete Schmelze gemahlen, mit Salzsäure gelöst, filtrirt und die Lösung zur Ausfällung des Farbstoffs mit Kochsalz versetzt; zur Reinigung kann man umlösen. Bei Anwendung von Sulfosäuren lässt sich die Sulfanilsäure, Toluidinsulfosäure etc. theilweise wieder gewinnen, wenn man die fein gemahlene Schmelze mit Natronlauge erwärmt und die Lösung des Natronsalzes der betreffenden Säure von der Farbstoffbase abfiltrirt; die weitere Verarbeitung der Farbstoffbase ist die gleiche wie vorhin.

Bei Verwendung von Sulfosäuren schmilzt man am besten die freie Säure und nicht deren Salze mit den Diaminen zusammen.

Man erhält auf diese Weise:

a) Farbstoffe, welche ähnlich den aus Amidoazobenzol und Diaminen der Benzolreihe dargestellten färben, aus:

Amidoazobenzolmonosulfosäure, Amidobenzolazotoluolmonosulfosäure, Phenylamidoazobenzolmonosulfosäure (Metanilgelb), Phenylamidoazotoluolmonosulfosäure und Diamidobenzol, Diamidotoluol oder Diamidoxylol.

b) Farbstoffe, welche ähnlich den aus Amidoazotoluol und Diaminen der Benzolreihe darzustellenden, also rothstichiger blau färben als die unter a) genannten, aus:

Amidoazotoluolmonosulfosäure, Amidotoluolazobenzolmonosulfosäure, Tolylamidotoluolazobenzolmonosulfosäure, Tolylamidoazotoluolmonosulfosäure und Diamidobenzol, Diamidotoluol oder Diamidoxylol.

c) Farbstoffe, welche sehr rothstichig blau färben, aus:

Monomethylamidoazobenzol und -toluol, Monoäthylamidoazobenzol und -toluol, Monomethylamidoazobenzol- und -toluolmonosulfosäure, Monoäthylamidoazobenzol- und toluolmonosulfosäure, Methylphenylamidoazobenzol und -toluol, Aethylphenylamidoazobenzol und -toluol, Methylphenylamidoazobenzol- und toluolmonosulfosäure, Aethylphenylamidoazobenzol- und toluolmonosulfosäure und Diamidobenzol, Diamidotoluol oder Diamidoxylol.

Sämmtliche Farbstoffe sind gleich den im Patent Nr. 38 899 beschriebenen in Wasser leicht löslich und färben tannirte Baumwolle blau bis rothblau.

Verfahren zur Oxydation der mittelst wasserlöslicher Induline auf Wolle, Baumwolle oder Leinenfaser hergestellten Farben.

Genau wie die im Patent Nr. 36 899 beschriebenen Farben lassen sich auch die mittelst der in diesem Patent angeführten Farbstoffe auf der Faser hergestellten Farben durch Oxydationsmittel echter und dunkler machen. Man zieht zu dem Ende die gefärbten Waaren durch ein circa 60° warmes, 5 bis 7 Proc. vom Gewicht der Waare chromsaures Kali enthaltendes Bad und wäscht nachher mit Wasser aus. Anstatt des chromsauren Kalis kann man auch andere Oxydationsmittel, wie Ferridcyankalium, chlorsaures Kali, Eisenchlorid u. dergl. verwenden.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Diaminen des Benzols, Toluols oder Xylols auf Amidoazobenzolmonosulfosäure, Amidobenzolazotoluolmonosulfosäure, Metanilgelb, Phenylamidoazotoluolmonosulfosäure, Amidoazotoluolmonosulfosäure, Amidotoluolazobenzolmonosulfosäure, Tolylamidotoluolazobenzolmonosulfosäure, Tolylamidotoluolazotoluolmonosulfosäure, Monomethylamidoazobenzol und -toluol, Monoäthylamidoazobenzol und -toluol, Monomethylamidoazobenzol- und -toluolmonosulfosäure, Methylphenylamidoazobenzol und -toluol, Methylphenylamidoazobenzol- und -toluolmonosulfosäure, Aethylphenylamidoazobenzol und -toluol, Aethylphenylamidoazobenzolmonosulfosäure und Aethylphenylamidoazotoluolmonosulfosäure bei einer Temperatur von circa 180° und Ueberführung der erhaltenen Farbstoffbasen in deren Salze.

2. Verfahren zur Oxydation der auf der Faser mittelst der im Patentanspruch 1 charakterisirten Farbstoffe erzielten Farben durch Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie Kaliumbichromat, Ferridcyankalium, Eisenchlorid und Kaliumchlorat.

D. R.-P. Nr. 45803 vom 23. Mai 1888; 2. Zusatz zum Patent Nr. 36899. — Dahl und Co. in Barmen. — Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Induline durch Einwirkung von p-Phenylendiamin auf α-Amidonaphtalinazobenzol, α-Amidonaphtalinazotoluol und α-Amidoazonaphtalin.

Schmilzt man gleiche Theile p-Phenylendiamin und α-Amidonaphtalinazobenzol, -toluol oder α-Amidoazonaphtalin unter Zusatz von etwas Benzoësäure zusammen, so findet bei allmählicher Steigerung der Temperatur auf 185° unter heftigem Aufschäumen und Entweichen von Anilin, Toluidin oder Naphtylamin und Ammoniak die Bildung violett färbender Körper statt, deren salzsaure Salze in Wasser leicht löslich sind.

Der Verlauf der Reaktion ist im Wesentlichen derselbe, wie bei Einwirkung der Diamine des Benzols auf Amidoazoverbindungen desselben (siehe Patent Nr. 36899). Der Farbstoff, welcher durch Einwirkung des p-Phenylendiamins auf α-Amidoazonaphtalin entsteht, färbt blaustichig, die aus α-Amidonaphtalinazobenzol, resp. -toluol zu erhaltenden färben rothstichig violett. Da die Darstellungsweise aller drei Farbstoffe dieselbe ist, so können wir uns auf die Beschreibung derjenigen eines derselben beschränken.

50 kg α-Amidoazonaphtalin werden mit 50 kg p-Phenylendiamin und 5 kg Benzoësäure in einem gusseisernen Schmelzkessel zusammengeschmolzen und sehr stark umgerührt. Bei circa 150° beginnt Ammoniak zu entweichen und die Masse zu steigen; man steigert die Temperatur auf 185°, hält zwei bis drei Stunden lang darauf und schöpft die Schmelze nachher aus.

Zur Entfernung des Naphtylamins kocht man die Schmelze entweder unter oftmaliger Erneuerung des Wassers aus, oder man löst sie direkt im gleichen Gewicht Salzsäure, filtrirt, setzt zur heissen Lösung das zur Ausfällung des Farbstoffs nöthige Quantum Kochsalz und trennt den Farbstoff mittelst einer Filterpresse von der Flüssigkeit.

Der auf diese Art erhaltene indulinartige Körper löst sich in Wasser leicht auf und färbt tannirte Baumwolle kräftig blauviolett.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher indulinähnlicher Farbstoffe durch Schmelzen von α-Amidonaphtalinazobenzol, α-Amidonaphtalinazotoluol oder α-Amidoazonaphtalin an Stelle der im Anspruch 1 des Hauptpatents genannten Amidoazoverbindungen der Benzolreihe mit p-Phenylendiamin unter Zusatz von Benzoësäure und mehrstündiges Erhitzen der Schmelze auf 180 bis 190°.

D. R.-P. Nr. 43088 vom 17. September 1887. — Dahl und Co. in Barmen. — Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Induline aus Azophenin, Azoparatolin und Paraphenylendiamin.

Durch Einwirkung von Anilin oder dessen Homologen auf Azophenin oder Azoparatolin entstehen bekanntlich in Wasser unlösliche Induline. (Siehe Witt, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 20, S. 1538.)

Ersetzt man das Anilin aber durch p-Phenylendiamin, so erhält man Farbstoffbasen, deren salzsaure Salze in Wasser leicht löslich sind und mit Tannin gebeizte Baumwolle sehr echt blau färben.

Man kann die Einwirkung des p-Phenylendiamins entweder bei 130 bis 140° oder bei 180° vor sich gehen lassen und erhält im ersteren Falle röthlich, im letzteren grünlichblau färbende Farbstoffe.

Bei Verwendung von m-Phenylendiamin erhielten wir weniger gute Resultate.

Beispiel 1. 60 kg p-Phenylendiamin, 40 kg Azophenin und 8 kg Benzoësäure oder anstatt dieser 20 kg salzsaures p-Phenylendiamin werden circa 3/4 Stunden lang auf 180° erhitzt; alsdann wird die ganz dünnflüssige Schmelze abgelassen, mit 80 kg Salzsäure gelöst und die Lösung filtrirt. Durch Zusatz von Kochsalz fällt der Farbstoff aus, der in üblicher Weise gewonnen wird, während man durch Eindampfen des Filtrats das überschüssige p-Phenylendiamin wieder erhält.

Beispiel 2. 60 kg p-Phenylendiamin, 40 kg Azoparatolin und 8 kg Benzoësäure werden genau auf dieselbe Weise behandelt, wie in Beispiel 1 angegeben wurde. Der hierbei entstehende Farbstoff färbt etwas rothstichiger blau wie der nach Beispiel 1 erhaltene.

Erhitzt man die Mischungen anstatt auf 180°, drei Stunden lang auf 140 bis 150°, so entstehen, wie schon oben bemerkt, rothstichige, blau färbende, wasserlösliche Induline.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Induline durch Einwirkung von p-Phenylendiamin auf Azophenin oder Azoparatolin bei Temperaturen über 130 und unter 190°.

D. R.-P. Nr. 45370 vom 6. Mai 1888. — Badische Anilin- und Sodafabrik. — Verfahren zur Darstellung eines rothen basischen Naphtalinfarbstoffs und dessen Sulfosäuren.

Unsere Erfindung beruht auf der Beobachtung, dass durch Verschmelzen des Anilidonaphtochinonanils (Naphtochinondianilid, Beilstein, 1. Aufl., Bd. II, 1724) mit salzsaurem Anilin und Anilin ein rother basischer Farbstoff entsteht, der sich in Sulfosäuren von werthvollen Färbeeigenschaften überführen lässt. Bekanntlich bildet sich das Anilidonaphtochinonanil bei der Einwirkung von Anilin auf Derivate des α- und β-Naphtochinons, auf Nitroso- und Azokörper der Naphtalinreihe u. s. w. Erhitzt man daher diese Verbindungen mit salzsaurem Anilin und Anilin, so lässt sich die Bildung des Anilidonaphtochinonanils mit seiner Umwandlung in den rothen Farbstoff zu einer Operation vereinigen. Derartige bekannte Generatoren des Anilidonaphtochinonanils sind:

Amidonaphtochinonimid (Ber. VIII, 123, XV, 480),
β-Naphtochinon, β-Naphtochinonanilid } Ber. XIV, 1493,
Benzol-azo-α-naphtylamin, Benzol-azo-äthyl-α-naphtylamin, Benzol-azo-phenyl-α-naphtylamin, Benzol-azo-α-naphtol, Nitrosophenyl-α-naphtylamin } Ber. XXI, 679,
Nitroso-α-naphtole, Ber. VIII, 1023, XXI, 391,
Nitroso-β-naphtol, Ber. XXI, 391.
Dibrom-α-naphtol, Chem. News XLIX, 146.

Nach unseren Beobachtungen lassen sich auch nachstehende Verbindungen, deren Umsetzung zu Anilidonaphtochinonanil bisher noch nicht nachgewiesen ist, durch Erhitzen mit salzsaurem Anilin und Anilin in unseren rothen Farbstoff überführen:

α-Naphtochinon,
Monochlor-α-naphtochinon, Schmelzp. 109 bis 111°,
Oxy-α-naphtochinon,
Anilido-α-naphtochinon,
Benzol-azo-dimethyl-α-naphtylamin.

In folgenden Beispielen erläutern wir die Darstellung des basischen Farbstoffs und seiner Sulfosäuren.

I. Darstellung des basischen Farbstoffs.

Beispiel 1. 10 kg Anilidonaphtochinonanil werden mit 10 kg salzsaurem Anilin und 35 kg Anilin im Oelbad auf 130 bis 160° während ungefähr sechs Stunden, beziehungsweise so lange erhitzt, bis eine Probe sich in Aether mit rother und nicht mehr braungelber Farbe zu lösen beginnt und eine weitere Probe beim Auflösen in koncentrirter Schwefelsäure an Stelle der anfänglich violetten und dann schwarzen Färbung die grüne, für unseren Farbstoff charakteristische Farbe seiner schwefelsauren Lösung hervortreten lässt. Die erkaltete Schmelze wird dann mit verdünnter Salzsäure aufgekocht. Nach dem Erkalten wird filtrirt und der Filterrückstand bis zur Entfernung der Anilinsalze u. s. w. mit Wasser gewaschen und getrocknet. Eine weitere Reinigung des so erhaltenen Farbstoffs lässt sich durch Anwendung geeigneter Lösungsmittel und am vollständigsten durch Darstellung seiner schön krystallisirenden Base ausführen.

Zweckmässig behandelt man zunächst 10 kg des rohen Farbstoffs wiederholt mit je 30 kg Toluol bei 100° bis zur Entfernung der darin mit brauner Farbe löslichen Verunreinigungen. Der ungelöste Rückstand wird darauf vom Toluol befreit und in ungefähr 20 kg Alkohol heiss gelöst. Wird dann die rothe violette alkoholische Lösung mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt, so scheidet sich die Farbstoffbase ab, und kann nach dem Filtriren, Waschen und Trocknen, durch Behandeln mit geeigneten Lösungsmitteln, z. B. durch Umlösen in der fünffachen Gewichtsmenge heissen Toluols in glänzenden, dunkelrothbraunen Krystallen vom Schmelzpunkte 233 bis 234° erhalten werden.

In koncentrirter Schwefelsäure löst sich die reine Farbstoffbase mit rein grüner Farbe. Auf Wasserzusatz scheidet sich aus dieser Lösung das Sulfat des Farbstoffs als rother Niederschlag ab, der sich in reinem Wasser reichlich mit rother Farbe löst. Eine ähnliche Löslichkeit zeigt das durch Digeriren der Farbstoffbase mit Salzsäure erhältliche Chlorhydrat. Weder die wässerigen noch die alkoholischen Lösungen des Farbstoffs weisen irgend eine Fluorescenzerscheinung auf und unterscheiden sich bereits hierdurch wesentlich von den Lösungen der früher dargestellten Naphtalinfarbstoffe, insbesondere von denen des Magdalaroths und seiner Analogen (Ber. II, 414, VII, 1291).

Die bisherigen Analysen der Farbstoffbase entsprechen der empirischen Formel $C_{28}H_{21}N_3$ und durch sein Gesammtverhalten schliesst sich unser Farbstoff den Farbstoffen der Indulinreihe an.

Beispiel 2. 10 kg „gelbes" Nitroso-alphanaphtol werden mit 10 kg salzsaurem Anilin und 35 kg Anilin im Oelbad auf 130 bis 140° erhitzt. Nachdem die zuerst eintretende und durch Vermischen einer Probe mit Aether leicht zu erkennende Bildung des Anilidonaphtochinonanils sich vollzogen hat, wird die Temperatur auf 150 bis 160° gesteigert und auf dieser Höhe erhalten, bis die im Beispiel 1 beschriebenen Aether- und Schwefelsäureproben die Beendigung der Farbstoffbildung anzeigen. Die weitere Aufarbeitung der Schmelze geschieht dann in der oben angegebenen Weise.

Beispiel 3. 10 kg salzsaures Benzol-azo-α-naphtylamin, 10 kg salzsaures Anilin, 35 kg Anilin werden im Oelbad innerhalb einer Stunde bei allmählich steigender Temperatur auf 100 bis 130° erhitzt. Die Farbstoffbildung tritt in diesem Falle schneller als in den vorangegangenen Beispielen ein und lässt sich durch weiteres Erhitzen auf 130° zu Ende führen. Die Schmelze wird zweckmässig in der beschriebenen Weise aufgearbeitet.

Beispiel 4. 10 kg Monochlor-α-naphtochinon (Ber. XV, 485), 10 kg salzsaures Anilin und 35 kg Anilin werden im Oelbad auf 150 bis 160° während ungefähr acht Stunden, beziehungsweise bis zum Eintritt der in Beispiel 1 beschriebenen Endreaktion erhitzt und in der angegebenen Weise weiter behandelt.

Die in den vorstehenden Beispielen angewendeten Mengenverhältnisse haben uns bis jetzt die besten Resultate geliefert, lassen sich aber innerhalb weiter Grenzen abändern. Eine Erhöhung oder Verringerung der relativen Menge freien Anilins bewirkt im Wesentlichen nur eine entsprechende Verlangsamung oder Beschleunigung des Reaktionsverlaufs.

II. Darstellung der Sulfosäuren.

Durch direkte Sulfonirung des rothen basischen Farbstoffs lassen sich drei durch ihre Löslichkeit unterschiedene, wohl charakterisirte Sulfosäuren erhalten. Koncentrirte Schwefelsäure erzeugt selbst bei energischer Einwirkung fast ausschliesslich eine in Wasser nahezu unlösliche Monosulfosäure.

Bei Anwendung der rauchenden Schwefelsäure, des Schwefelsäuremonochlorhydrins oder ähnlicher, durch ihren Anhydridgehalt wirkender Agentien entsteht sowohl aus dieser Monosulfosäure, wie auch direkt aus dem nicht sulfonirten Farbstoff zunächst eine in heissem Wasser lösliche und durch ihre Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Disulfosäure, die bei gesteigerter Einwirkung des Agens in eine in kaltem Wasser leicht lösliche, aber nicht mehr in krystallinischer Form abzuscheidende, voraussichtlich höher sulfonirte Säure übergeht. Diese in Wasser löslichen Sulfosäuren sind insbesondere zu einer Verwendung in der Färberei der animalischen Textilfaser geeignet. In Nachstehendem erläutern wir die Darstellung dieser Sulfosäuren an geeigneten Beispielen:

Beispiel 1. (Darstellung der Monosulfosäure.) 10 kg Farbstoff (Base, Hydrochlorat oder Sulfat) werden mit 50 kg Schwefelsäure 66° B. auf 95 bis 100° unter beständigem Rühren so lange erhitzt, bis eine mit Wasser gefällte und gewaschene Probe sich vollständig in kalter und verdünnter Natronlauge löst. Man trägt hierauf das Säuregemisch in die zehnfache Menge Wasser ein, filtrirt, wäscht und presst. Zur Ueberführung der so erhaltenen Monosulfosäure in ein zu ihrer vollständigen Reinigung besonders geeignetes, schwer lösliches und krystallisirbares Natronsalz wird

Anilin bei 210° in zugeschmolzenen Röhren oder in offenen eisernen Gefässen bei 160 bis 170° oder in geschlossenen, eisernen Gefässen unter Zusatz von wenig Eisenchlorid auf einander einwirken, so entsteht unter Austritt von Wasser eine Base von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des aus Amidoazobenzol und salzsaurem Anilin hergestellten Azodiphenylblaus:

$$2\,C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.NO_2 = 2\,H_2O + C_{18}H_{15}N_3.$$

Dasselbe entstand auch durch Erhitzen von Azoxybenzol mit salzsaurem Anilin im geschlossenen Rohr auf 230°:

$$C_{12}H_{10}N_2O + C_6H_5.NH_2 = H_2O + C_{18}H_{15}N_3.$$

Wird das salzsaure Azodiphenylblau auf 215° erhitzt, so entsteht unter Abspaltung von Ammoniak Triphenylendiamin: $C_{18}H_{12}N_2$.

Letzteres bildet sich auch direkt, wenn man das Gemenge von 1 Aeq. Nitrobenzol und 2 Aeq. salzsaurem Anilin sechs Stunden im geschlossenen Rohr auf 230° erhitzt.

$$2\,C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.NO_2 = 2\,H_2O + NH_3 + C_{18}H_{12}N_2.$$

Triphenylendiamin wird auch erhalten, wenn man gleiche Aequivalente Nitrobenzol und salzsaures Diphenylamin im geschlossenen Rohr acht Stunden auf 230° erhitzt.

$$C_{12}H_{11}N + C_6H_5.NO_2 = 2\,H_2O + C_{18}H_{12}N_2.$$

Darstellung. Nach Coupier werden 10 kg Anilin, 12 kg Nitrobenzol (beide aus reinem Benzol erhalten) und 12 kg Salzsäure vier bis sechs Stunden auf 180 bis 195° erhitzt. — Später wurde zur Hervorbringung eines schwarzen oder schwarzblauen Farbentons der Zusatz von Eisen oder Kupfer empfohlen. Z. B. werden:

175	Thle.	Anilin,
175	„	Nitrobenzol,
200	„	Salzsäure,
16	„	Eisenfeilspähne und
2	„	fein zertheiltes Kupfer

gegen acht Stunden bei 160 bis 200° erhitzt, bis eine herausgenommene Probe sich in Fäden ziehen lässt.

A. Herran und A. Chaudé geben in dem erloschenen deutschen Patent Nr. 7991 (vom 28. December 1878) folgende Vorschrift:

Man mischt möglichst sorgfältig 2 Thle. Anilin und 1 bis $1^1/_2$ Thle. eines Doppelchlorids z. B. Aluminiumzinkchlorid und erhitzt, um alles Wasser auszutreiben, bis nahe an den Siedepunkt des Anilins. Dann fügt man 1 bis $1^1/_4$ Thle. reines Nitrobenzol hinzu und erhitzt unter sorgfältigem Rühren auf 150 bis 180° während zwei Stunden. Man lässt erkalten und behandelt alsdann die Masse mit koncentrirter Schwefelsäure bis zur Lösung, fällt den Farbstoff durch Wasserzusatz und löst ihn in Alkalien. Das saure Filtrat vom Farbstoff enthält die angewendeten Metalle in Form von Sulfaten.

Anwendung. Spritlösliche Nigrosine (direkt oder mit gelben Farbstoffen gemischt) finden als blauschwarze Lackfarbstoffe ausgedehnte Anwendung. Sie dienen ferner zur Herstellung der wasserlöslichen Nigrosine. Letztere werden in der Woll- und Seidenfärberei benutzt. Die Nigrosine finden ausserdem Anwendung in der Dintenfabrikation. Zur Darstellung einer unzerstörbaren Dinte aus Nigrosin reibt man nach R. Böttger[1])

4 g Nigrosin mit einer Mischung von
24 „ Alkohol und
60 Tropfen koncentrirter Salzsäure, und verdünnt die erhaltene tiefblaue Lösung mit einer heissen Auflösung von
6 g arabischem Gummi in
100 „ Wasser.

Diese Dinte greift Stahlfedern nicht an und ist durch koncentrirte Mineralsäuren oder starke Laugen nicht zerstörbar.

Verdünnt man die erwähnte Nigrosinlösung statt mit Gummiwasser mit einer Auflösung von 5 bis 6 g Schellack in 100 g Spiritus, so erhält man einen Lack, welcher sich nach dem Auftragen auf schwarz gebeiztes Holz, Messing oder Leder durch seine ausserordentlich tiefe Schwärze auszeichnet.

Zur Darstellung einer gewöhnlichen Dinte wird 1 Thl. wasserlösliches Nigrosin in 50 bis 80 Thln. Wasser aufgelöst.

D. R.-P. Nr. 44406 vom 5. Januar 1888. — Dahl und Co. in Barmen. — Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher indulinähnlicher Farbstoffe.

Erwärmt man ein Gemenge von salzsaurem p-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin und Nitrobenzol unter Zusatz eines Sauerstoffüberträgers, z. B. Eisenchlorür, auf ca. 190°, so findet unter Wasser- und Ammoniakabspaltung die Bildung eines blauen Farbstoffs statt, welcher tannirte Baumwolle viel günstichiger blau färbt, als die in unseren Patenten Nr. 36899 und 39763 beschriebenen Körper.

Das salzsaure p-Phenylendiamin kann mit Erfolg durch salzsaures Anilin, salzsaures Toluidin oder salzsaures m-Phenylendiamin, das Nitrobenzol durch andere Nitrokörper, z. B. Nitrotoluol, Nitroxylol, Nitranilin u. s. f. ersetzt werden, wobei bemerkt werden muss, dass der Nitrokörper auf die Nüance des zu erzielenden Farbstoffs ohne wesentlichen Einfluss ist.

Das Verfahren ist folgendes:

Ein Gemenge von 35 kg salzsaurem p-Phenylendiamin, 100 kg p-Phenylendiamin, 25 kg Nitrobenzol und 2 kg Eisenchlorür wird in einem gusseisernen Rührkessel auf ca. 170° erwärmt, worauf die Temperatur von selbst auf 190 bis 195° steigt. Zeigt das Fallen des Thermometers das Ende der Reaktion an, so heizt man und erhält dadurch noch circa vier Stunden lang auf 190°.

[1]) Wagner's Jahresb. 1873, 841.

Hierauf wird die fertige Schmelze in Wasser gegossen, mit Salzsäure aufgelöst, abfiltrirt und die Farbbase durch Soda aus dem Filtrat gefällt.

Nachdem die Base gut ausgewaschen worden ist, löst man sie in Salzsäure, filtrirt ab und fällt den Farbstoff mit Kochsalz aus.

Anstatt der 35 kg salzsauren p-Phenylendiamins kann man ebensoviel salzsaures m-Phenylendiamin, oder 50 kg salzsaures Anilin in Anwendung bringen.

Die entstandenen Farbstoffe sind in Wasser leicht löslich, färben tannirte Baumwolle kräftig indigoblau und werden unter dem Einfluss oxydirender Mittel geschwärzt; unter sich zeigen sie keine erheblichen Differenzen, doch erhält man mittelst salzsauren Toluidins einen etwas rothstichiger färbenden Körper, als mittelst der salzsauren Phenylendiamine oder des salzsauren Anilins.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher indulinähnlicher Farbstoffe durch Erhitzen von salzsaurem p-Phenylendiamin, oder salzsaurem m-Phenylendiamin oder salzsaurem Anilin oder salzsaurem Toluidin mit p-Phenylendiamin, einem Nitroderivate des Benzols, Toluols, Anilins oder Toluidins und Eisenchlorür oder einem anderen Sauerstoffüberträger auf 170 bis 195°.

Dieses Patent wird in der Chemikerzeitung[1]) in folgender Weise beurtheilt: Bei den unreinen Tönen der Farbstoffe ist der Herstellungspreis ein zu hoher.

Nigrosine aus Nitrophenol.

Zur Darstellung dieser Verbindungen wird rohes Nitrophenol, wie es durch Nitriren von Phenol entsteht, mit Anilin und salzsaurem Anilin bei 180 bis 200° so lange geschmolzen, bis eine in Alkohol gelöste Probe der Schmelze den gewünschten Farbenton zeigt.

Was die Verhältnisse anbetrifft, in welchen man die genannten Materialien anwendet, so sind dieselben nicht überall die gleichen. Man nimmt z. B. auf 100 Thle. salzsaures Anilin 50 Thle. Anilin und 50 Thle. Nitrophenol und erhitzt das Gemisch unter Zusatz von etwas Eisen 10 Stunden auf 180°. Die erhaltene Schmelze wird nach dem Erkalten zerkleinert, durch Auskochen mit Salzsäure von Anilin befreit, der Rückstand abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet.

Das so erhaltene spritlösliche Nigrosin wird durch Sulfuration mit ca. 4 Thln. rauchender Schwefelsäure bei 80° in das wasserlösliche Nigrosin übergeführt.

Die aus Nitrophenol dargestellten Nigrosine werden in derselben Weise wie die übrigen Nigrosine und Induline angewendet.

---

[1]) Jahrg. 1888 (12), 1213.

Violanilin: $C_{18}H_{15}N_3$.

Die Bildung des Violanilins wurde bereits im Jahre 1860 von Ch. Girard und G. de Laire[1]) beobachtet. Untersucht wurde der Farbstoff genauer erst 1866 durch Ch. Girard, G. de Laire und Chapoteaut[2]).

Das Violanilin entsteht durch Oxydation von Anilin. Man bedient sich am besten dazu der Arsensäure. Zur Darstellung des Körpers erhitzt man arsensaures Anilin auf ca. 160°. Nach beendeter Reaktion entfernt man zunächst die Arsensäure und arsenige Säure durch Auskochen der Schmelze mit Soda und zieht dann den Rückstand mit Wasser aus, bis letzteres nicht mehr alkalisch reagirt. Hierauf zieht man den Rückstand mit warmer, mässig koncentrirter Salzsäure und dann wieder mit kochendem Wasser aus. Zur weiteren Reinigung wird hierauf der schwarze Rückstand in heissem Alkohol gelöst und sodann mit Alkali versetzt, wobei sich die Base des Violanilins in braunen Flocken abscheidet. Um das Violanilin von humusartigen Substanzen zu befreien, wird sein salzsaures Salz mit dem dreifachen Gewicht Anilin auf 100° erwärmt. Zu der so erhaltenen Lösung setzt man fünf bis sechs Volumina Alkohol, welcher so viel Aetzkali enthält, als zur Zersetzung des Salzes nothwendig ist. Die roth gefärbte Flüssigkeit wird hierauf durch Filtration von den Humussubstanzen befreit und dann mit 1 bis 2 Thln. Salzsäure versetzt, wobei sich das Chlorhydrat des Violanilins abscheidet, während andere Farbstoffe in Lösung bleiben. Das salzsaure Violanilin wird abfiltrirt, zunächst mit angesäuertem, kochendem, dann mit reinem Wasser ausgewaschen, getrocknet und dann mit Aether behandelt, worin es unlöslich ist. Um die Base zu gewinnen, wird das salzsaure Salz in Alkohol gelöst und durch Alkali zersetzt.

Die auf die oben angegebene Weise gereinigte Base des Violanilins bildet ein rothbraunes Pulver, welches sich an der Luft, am Licht oder beim Trocknen schwärzt. Bei 100° getrocknet enthält sie 1 Mol. Krystallwasser, welches sie bei höherer Temperatur verliert. Sie schmilzt gegen 120°. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt sie sich und liefert unter anderen Produkten Anilin und Diphenylamin. Die Base ist in Wasser und Benzol unlöslich, wenig in Aether, etwas besser in Alkohol, leicht in Anilin löslich. Von koncentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure wird sie leicht gelöst. Drei ihrer Wasserstoffatome lassen sich durch Methyl, Aethyl, Phenyl etc. ersetzen. Durch Erwärmen mit Schwefelsäure auf 100 bis 120° geht sie in Sulfosäuren über.

Mit Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure liefert das Violanilin Salze, welche sich in Alkohol mit blauer Farbe lösen.

Runge's Blau[3]).

In welcher Beziehung das im Jahre 1834 von Runge durch Einwirkung von Chlorkalklösung auf Anilin erhaltene Blau zu dem Violanilin und event. auch zu dem Anilinschwarz (s. Kap. 41) steht, ist nicht festgestellt. Die blaue Färbung tritt ein, wenn man zu einer Lösung von salzsaurem Anilin eine sehr verdünnte Lösung von Chlorkalk in kleinen Mengen allmählich

---

1) Traité des dérivés de la houille, p. 500. — 2) Ibid. und Ann. (1867) **142**, 309. — 3) Nach Roscoe-Schorlemmer, Ausführliches Lehrbuch der Chemie (1866) **4**, 287; vergl. Runge, Pogg. Ann. (1834) **31**, 65, 513; Perkin, Chem. News (1868) **18**, 256; (1870) **22**, 80.

zufügt. Setzt man zu viel Chlorkalk hinzu, so entstehen braune Produkte, und die Lösung nimmt eine schmutzig violette Farbe an. Aus der rein blauen Lösung fällt Kochsalz eine dunkle theerartige Masse, aus welcher mit Benzol ein brauner harzartiger Körper ausgezogen wird. Der Rückstand, welchen Perkin als Runge's Blau bezeichnet, löst sich in Alkohol mit schön blauer Farbe und färbt Seide blau. Erhitzt man aber die Lösung, so bildet sich Mauve[1]), welche man daher erhält, wenn man das Produkt der Einwirkung auf Anilinsalz zum Kochen erhitzt.

Runge nahm an, das Anilin würde durch Chlorkalk in eine Säure verwandelt, welche mit Basen blaue Verbindungen bildet. Wahrscheinlich ist das Runge'sche Blau ein Indamin von noch unbekannter Zusammensetzung. (Vergl. auch Anilinschwarz.)

Grässler empfiehlt in seinem erloschenen Patent Nr. 27274 auf Verfahren zur Nutzbarmachung von anilinhaltigen Abfallwässern, welche Anilin oder Toluidin enthalten, Folgendes:

Man versetzt so lange mit Chlorkalk, als noch ein Niederschlag entsteht, filtrirt ab, entfernt aus dem Rückstand den Kalk durch verdünnte Säure und trocknet. Sodann wird der trockene Rückstand mit 3 bis 4 Thln. eines Gemisches von gleich viel englischer und rauchender Schwefelsäure sulfurirt oder besser vor der Sulfuration zuerst mit $\frac{1}{2}$ Thl. Anilin und $\frac{1}{2}$ Thl. salzsaurem Anilin $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden bei 175 bis 180° phenylirt. Statt Chlorkalk kann auch Kaliumdichromat benutzt werden.

Induline aus Fuchsinrückständen.

Ueber einige zum Schwarz-, Blau- und Graufärben benutzte, der Indulinreihe angehörende Farbstoffe, welche wahrscheinlich als Phenylderivate des Violanilins aufzufassen sind, hat J. Wolff[2]) einige Mittheilungen gemacht. Er unterscheidet, wie schon oben erwähnt wurde, Induline und Nigrosine und bezeichnet als Induline Farbstoffe, welche beim Erhitzen von Anilin mit Fuchsinrückständen erhalten werden, und als Nigrosine solche, welche durch Einwirkung von Anilin auf Nitrobenzol in Gegenwart von Zinnchlorid bei höherer Temperatur erhalten werden.

Zur Darstellung des Indulins werden Fuchsinrückstände mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und so von Rosanilin, Mauvanilin und Chrysanilin befreit. Das zurückbleibende salzsaure Violanilin wird hierauf mit Natronlauge zersetzt und die erhaltene, zum grössten Theil aus Violanilin bestehende Base mit 2 Thln. Anilin und 0,6 Thln. Essigsäure auf 140 bis 160° so lange erhitzt, als Ammoniak entweicht und bis der Farbstoff die gewünschte Nüance erreicht hat. Man versetzt dann mit Natronlauge, treibt das überschüssige Anilin mit Wasserdampf über, entfernt das Natriumacetat durch Wasser und trocknet und pulvert den Rückstand. Letzterer wird, um den wasserlöslichen Farbstoff zu erhalten, in 3 bis 4 Thle. Schwefelsäure von 66° B. oder in rauchende Schwefelsäure oder in ein Gemenge von gewöhnlicher und rauchender Säure eingetragen und zuerst langsam unter fortwährendem Umrühren auf 100°, dann auf 120 bis 140° erhitzt und etwa fünf Stunden auf dieser Temperatur erhalten, bis eine Probe sich vollständig in Ammoniak auflöst. Ist dieser Punkt erreicht, so wird die noch heisse

---

[1]) Dieser Farbstoff könnte doch nur aus toluidinhaltigem Anilin entstehen. — [2]) Ind. (1879) 2, 290, 319.

schwefelsaure Lösung in 5 Thle. Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und in das Natronsalz der erhaltenen Sulfosäure verwandelt. Das anzuwendende Violanilin lässt sich auch durch Erhitzen von reinem Anilin mit 2 Thln. syrupförmiger Arsensäure (70procentig) auf 185 bis 190⁰ erhalten.

Bei der Phenylirung des Violanilins werden ein, zwei oder drei Wasserstoffatome durch Phenylgruppen ersetzt. In den am leichtesten in Alkohol löslichen Indulinen soll das Triphenyl-violanilin das Hauptprodukt bilden. Wolff giebt demselben die Formel:

$$C_{18}H_{12}(C_6H_5)_3N_3 = \begin{array}{l} \qquad\quad C_6H_5 \\ \qquad\quad | \\ C_6H_4-N-C_6H_4 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_4-N-N-C_6H_5 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad C_6H_5 \end{array}$$

Das Nigrosin wurde nach Wolff früher dargestellt durch Erhitzen von 44 Thln. Anilin mit 20 Thln. Zinnchlorid und 11 Thln. Nitrobenzol auf 190⁰ während vier Stunden, dann auf 220 bis 240⁰ während 9 bis 12 Stunden, bis schliesslich eine in kochendes Wasser eingetragene Probe dieses rein gelb färbte. Das unveränderte Anilin wurde sodann durch einen Dampfstrom entfernt und die getrocknete und gepulverte Schmelze als Nigrosin in den Handel gebracht. Wolff beobachtete später, dass ausser dem Zinnchlorid auch andere Metallchloride, selbst Nitrobenzol, Arsensäure und andere Oxydationsmittel aus Anilin Nigrosin zu erzeugen vermögen.

Das Nigrosin ist dem Indulin isomer und soll bei der angewendeten hohen Temperatur (220 bis 240⁰) durch Atomwanderung aus dem letzteren entstehen. Es besitzt vielleicht die Konstitution:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C_6H_3-NH-C_6H_3-C_6H_5 \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5-C_6H_3-NH-NH \end{array}.$$

Einundvierzigstes Kapitel.

Anilinschwarz. — Naphtylaminviolett.

f. Anilinschwarz.

Die beiden in diesem Kapitel beschriebenen Farbstoffe, Anilinschwarz und Naphtylaminviolett, unterscheiden sich insofern von allen bisher abgehandelten, als sie nicht in Substanz im Handel vorkommen, sondern erst auf der Faser erzeugt werden. Auch muss hervorgehoben werden, dass ihre Zusammensetzung nicht mit Sicherheit bekannt ist, und dass man über ihre Konstitution noch im Unklaren ist.

Der erste der beiden Farbstoffe, das Anilinschwarz, wird sehr häufig auf Baumwolle durch Färben oder Drucken hervorgebracht. Hingegen wird das Naphtylaminviolett nur selten angewendet.

Beide Farbstoffe sind Oxydationsprodukte der Basen Anilin und α-Naphtylamin. Das Anilinschwarz scheint in zwei verschiedenen Oxydationsstufen zu existiren, in einer niederen, gegen Säuren empfindlichen, dadurch grün werdenden (nachgrünendes Anilinschwarz), und in einer höheren, gegen Säuren, Alkalien, Licht etc. sehr beständigen Form (unvergrünliches Anilinschwarz).

Anilinschwarz [1]):

Geschichte. Runge (1834) und später Fritzsche [2]) (1840) beobachteten, dass bei der Einwirkung von Chromsäure auf Anilin-

---

[1]) E. Nölting, Histoire scientifique et industrielle du noir d'aniline. Mülhausen (H. Stuckelberger) 1889; Wurtz, Dictionnaire de chimie I, 325; Suppl. S. 166; Bolley, Die chemische Technologie der Spinnfasern etc., S. 346 u. 745; Schützenberger, Die Farbstoffe (deutsch von H. Schröder) I, 508; St. Mierzinski, Die Theerfarbstoffe, S. 211; Monit. scientif. 1878, 1330; Henri Schmid, Chemikerzeitung (1886) **10**, 819, 905, 1125, 1239, 1371; Schiller-Wechsler, Romen's Journal (1887) **2**, 226; vergl. ferner Romen's Journal (1886) **1**, 49, 92, 130, 173, 225; E. v. Cochenhausen, Leipz. Monatsschr. f. Textilind. (1889) **4**, 172, 223. — [2]) J. pr. Ch. (1840) **20**, 454; (1843) **28**, 202.

salze dunkelgrüne oder blauschwarze, chromhaltige Substanzen entstehen. Fritzsche erhielt im Jahre 1843 bei der Einwirkung von chlorsaurem Kalium auf salzsaures Anilin einen dunkelindigblauen Niederschlag, welcher beim Auswaschen mit Alkohol grün wurde und nach dem Trocknen 16 Proc. Chlor enthielt. Derselbe Körper entsteht nach Hofmann[1]) bei der Einwirkung von chloriger Säure auf salzsaures Anilin. Perkin erhielt 1856 aus schwefelsaurem Anilin (toluidinhaltigem) mit Chromsäure einen schwarzen Niederschlag (Anilinschwarz), woraus das Mauveïn extrahirt wird. Wilm benutzte 1860 die Reaktion von Fritzsche zum Färben von Baumwolle, indem er letztere durch eine chlorsaures Kalium und Anilinchlorhydrat enthaltende Lösung hindurchzog. Nach einiger Zeit färbte sich die Baumwolle grün. Crace-Calvert, Lowe und Clift[2]) bedienten sich 1860 derselben Reaktion zum Druck. Sie druckten ein aus Stärkekleister, Anilinsalz und chlorsaurem Kalium bereitetes Gemisch auf und liessen den Stoff, welcher eine dunkelgrüne Farbe (Emeraldin genannt) annahm, durch ein Sodabad passiren. Die durch das Alkali erhaltene blaue Farbe nannten sie Azurin. Wood und Wright erhielten nach Calvert in demselben Jahre Schwarz durch Einführung von Eisenoxydverbindungen in obige Emeraldin erzeugenden Mischungen. Wilm und später E. Kopp[3]) erhielten das Emeraldin auch durch Einwirkung von Eisenchlorid auf salpetersaures Anilin.

Die erste brauchbare Methode, mit Anilin ein solides und billiges Schwarz hervorzubringen, wurde zuerst von John Lightfoot in Accrington bei Manchester angegeben.

J. Lightfoot[4]) liess sich am 28. Januar 1863 in England folgendes Verfahren patentiren:

25 g chlorsaures Kalium,
50 „ Anilin,
50 „ Salzsäure,
50 „ Kupferchloridlösung vom specif. Gew. 1,44,
25 „ Salmiak und
12 „ Essigsäure

werden mit 1 Liter Stärkekleister (aus 1 Thl. Stärke und 7 bis 9 Thln. Wasser bereitet) aufgedruckt. Die Zeuge werden zwei bis drei Tage in der Oxydationskammer bei 30° aufgehängt, wodurch der anfangs farblose Druck eine tief dunkelgrüne Farbe annimmt, und endlich

[1]) Ann. (1843) 47, 67. — [2]) Engl. Pat. vom 11. Juni 1860, Nr. 1426; Dingl. 159, 449. — [3]) Monit. 1861, 75. — [4]) Monit. 1864, 433, 569; Jahresb. 1864, 819.

durch ein schwach alkalisches Bad gezogen, um ein schönes Blauschwarz zu erzeugen.

Dieses Schwarz fand bald wegen seiner Echtheit und Billigkeit allgemeine Aufnahme. Heute wird das Verfahren in Verbindung mit einer nachträglichen Chromirung nur noch bei der Stückfärberei angewendet, beim Druck jedoch nicht mehr, weil es mehrere Uebelstände mit sich führt. Diese bestehen hauptsächlich darin, dass die Gewebe durch die saure Mischung leiden, und die stählernen Abstreicher der Walzendruckmaschinen bald angefressen, mit Kupfer überzogen und unbrauchbar werden.

Dem letzteren Uebelstande sucht C. Köchlin dadurch zu begegnen, dass er — wie auch schon Lightfoot selbst in dem Patent vorgeschlagen — die Gewebe zunächst mit einer Kupferlösung tränkte und dann ein Gemenge von chlorsaurem Kalium und salzsaurem Anilin aufdruckte. Durch dieses Verfahren wurde das Schwarz jedoch sehr kostspielig und überdies die Anwendbarkeit der Farbe nur auf wenige Artikel beschränkt, weil nicht alle Farben, ohne dass sie eine Veränderung erleiden, mit dem Kupfersalz in Berührung kommen können.

Als eine Verbesserung führte Cordillot[1]) in Mühlhausen 1863 den Ersatz der Kupfersalze durch Ferricyanammonium ein, wodurch die Gewebe und Anstreichmesser nicht so stark angegriffen werden, als durch die Kupfersalze.

Nach diesem Verfahren, resp. nach einer geringen Modifikation desselben wird auch heute noch ein öfters in der Druckerei angewendetes Dampfanilinschwarz erhalten.

Die Uebelstände, welche dem Lightfoot'schen Verfahren anhaften, wurden anfangs 1864 von Ch. Lauth[2]) dadurch überwunden, dass Letzterer an Stelle eines löslichen Kupfersalzes das unlösliche Schwefelkupfer anwandte.

Er bediente sich z. B. folgender Vorschrift. Das Zeug wird mit einer Mischung von

10 Liter Stärkekleister,
350 g chlorsaurem Kali,
300 „ Schwefelkupfer,
300 „ Salmiak und
800 „ salzsaurem Anilin

bedruckt, in die Oxydationskammer gebracht, dann mit Wasser gewaschen und schliesslich durch ein alkalisches Bad gezogen.

Die von Lauth angegebene Methode, den Farbstoff mit Hülfe von Schwefelkupfer auf der Faser hervorzubringen, wurde bis in die

[1]) Monit. 1864, 569. — [2]) Monit. 1865, 68.

neueste Zeit fast ausschliesslich benutzt und findet auch heute noch ausgedehnte Anwendung.

C. Köchlin ersetzte das Anilinchlorhydrat durch weinsaures Anilin, welches den Vorzug hat, dass es die feinsten Gewebe und auch die Beizen nicht angreift. Das Anilintartrat ist zwar für sich allein nicht im Stande, ein Schwarz hervorzubringen, wohl aber in Gegenwart von Salmiak, wodurch es nach und nach in salzsaures Anilin umgewandelt wird.

Nach C. Köchlin kocht man

10 Liter Wasser mit
2 kg Stärke,
2 „ Dextrin,
2 „ Anilin,
1 „ Salmiak und
1 „ chlorsaurem Kalium und setzt kurz vor der Verwendung
1 „ Schwefelkupfer und
2 „ Weinsäure zu.

Boboeuf[1]) empfahl in seinem Patent vom 15. Juli 1886 zum Schwarzfärben von Zeug das letztere abwechselnd durch Kaliumdichromat und Anilinsalz hindurchzunehmen. Derselbe sprach in diesem Patent bereits auch davon, die Färbung in einem Bade mit neutralen Lösungen von Anilinsalz und Kaliumdichromat unter Zusatz von Säure zum Gemisch dieser beiden Lösungen vorzunehmen. Ein Patent auf ein ganz ähnliches Verfahren nahm Alland[2]) am 5. August 1865.

1867 erzeugte J. Persoz[3]) nach seinem Patent direkt Schwarz auf der Faser in analoger Weise wie Boboeuf und Alland, indem er das Zeug abwechselnd mit Anilinsalz und Chromat und umgekehrt behandelte unter Anwendung von Metallsalzen wie Kupfersulfat in Gegenwart von Chromaten.

Higgin führte in seinem Patent (1869) die Verbindung von Anilin mit einem Metallsalz (Metallanilin), z. B. Eisenchlorid, auf, welche er zum Zweck der Erzeugung von Schwarz im Druck der Oxydation mit chlorsaurem Kalium durch Kupfersalz unterwirft.

Auf ähnliche Verfahren, als die hier angegebenen liess sich später Grawitz einige Patente ertheilen, welche in Frankreich Gegenstand eines langwierigen Patentstreites[4]) geworden sind.

---

[1]) Chemikerzeitung (1886) **10**, 905. — [2]) Ibid. — [3]) Ibid. — [4]) Chemikerzeitung (1886) **10**, 810, 819, 905, 1058, 1125, 1239, 1371; Romen's Journal (1886) **1**, 49, 92, 130, 173, 225; Ber. (1879) **12**, 845; Ind. (1879) **2**, 47, 240; Consultation technique pour les teinturiers de France sur la valeur des brevets de M. S. Grawitz, relatifs à la production du noir d'aniline en teinture ou en impression.

Nach Paraf[1]) (1865) bildet sich das Anilinschwarz bei der Einwirkung von Kieselfluorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kalium auf salzsaures Anilin. J. Lightfoot[2]), dann Pinkney[3]) (1868) und später (1876) A. Guyard[4]) empfahlen die Anwendung von Vanadinverbindungen in Gegenwart von chlorsaurem Kalium. Interessant ist, dass nach Guyard 1 Thl. Vanadiumchlorür 1000 Thle. salzsaures Anilin in Gegenwart von chlorsaurem Kali in Anilinschwarz überzuführen vermag; nach G. Witz[5]) genügt sogar 1 Thl. Vanadinsalz, um 100 000 bis 200 000 Thle. Anilinchlorhydrat in wenig Tagen bei 25° in Schwarz umzuwandeln. Rosenstiehl[6]) und A. Scheurer[7]) haben mit Vanadinsalz hingegen nicht so günstige Resultate erhalten.

Nach G. Witz[8]) hat die Anwendung des Vanadins folgende Vorzüge. Es liefert ein sehr schönes Schwarz und deutliche Musterzeichnungen. Das Zerfressen der Abstreichmesser und Druckwalzen wird verhindert. Man kann die Dauer der Oxydationszeit nach Willkür reguliren. Die verdickte Farbe zeigt eine lange Beständigkeit. Die Erzeugung des Farbstoffs ist einfacher und ökonomischer, als nach anderen Methoden. 1 g Vanadin ist äquivalent 4666 g Kupfer. In wieweit die Anwendung von Vanadinverbindungen das ältere Verfahren verdrängt hat, ist augenblicklich noch nicht bekannt. Nach einigen Angaben soll Schwefelkupfer noch immer das gebräuchlichste Mittel zur Erzeugung von Anilinschwarz sein. Vanadiumverbindungen sollen jedoch in England benutzt werden.

Neuerdings sind auch Versuche gemacht worden, Osmiumsalze, Eisen-, Cer- und Chromverbindungen zur Erzeugung von Anilinschwarz anzuwenden. Nach K. Kruis[9]) besitzt das Cerschwarz einen prachtvollen blauschwarzen Stich, welcher dem Vanadinschwarz abgeht, und ist überhaupt das schönste und echteste Anilinschwarz.

Das nöthige Cersalz können sich die Fabriken leicht durch Aufschliessen des billigen Cerits mit Schwefelsäure darstellen. Die erhaltene schwefelsaure Lösung ist zur sofortigen Verwendung vollständig geeignet. In der Kattundruckerei von Jacob Lytsche in Petersburg wendet man schon seit einiger Zeit Cerschwarz an.

J. J. Coquillion[10]) und Fr. Goppelsröder[11]) erhielten bei der Elektrolyse von Anilinsalzen Anilinschwarz am positiven Pol. Letz-

---

[1]) Dingl. 178, 389. — [2]) Jahresb. 1872, 1076. — [3]) Chem. News 33, 116. — [4]) Jahresb. 1876, 704, 1205. — [5]) Jahresb. 1876, 1208. — [6]) Zeitschr. chem. Grossgew. 2, 287. — [7]) Ibid. 2, 287. — [8]) Ibid. 1, 206; Ber. 15, 1462. — [9]) Dingl. (1874) 212, 347; (1878) 231, 77; Ind. (1879) 2, 48. — [10]) Ber. (1875) 8, 1354; (1876) 9, 352; Jahresb. f. 1876, 1201. — [11]) Jahresb. f. 1876, 1203; Ber. (1876) 9, 59, 357, 1033. Vergl. besonders die interessante Broschüre von Friedrich Goppelsröder: Ueber die Darstellung der Farbstoffe, sowie über deren gleichzeitige Bildung und Fixation auf den Fasern mit Hülfe der Elek-

terer beobachtete dabei die Bildung violetter und rother Farbstoffe. Nach R. Meyer[1]) wird es bei der Oxydation von Anilinsulfat mit Uebermangansäure erhalten.

Theorie der Bildung und Formel des Anilinschwarz. Was die Bildungsweise des Anilinschwarz aus Anilin anbetrifft, so unterliegt es keinem Zweifel, dass dieselbe durch Oxydation erfolgt. Das anzuwendende Anilin muss möglichst viel Amidobenzol enthalten und möglichst frei von Homologen sein, da nur ein solches Ausgangsmaterial eine reichliche Ausbeute an gutem Schwarz liefert.

C. Hartmann[2]) hat 1871 durch zahlreiche Versuche nachgewiesen, dass nur das reine Anilin (Siedep. 180 bis 185°; specif. Gew. = 3,5° B.) ein schönes, brillantes Schwarz giebt. Orthotoluidin und die zwischen 185 bis 192° siedenden Produkte des rohen Anilins liefern ein bläuliches Schwarz; aus Para-toluidin und den über 192° siedenden Antheilen wird ein schmutziges Kastanienbraun erhalten. Zur Prüfung eines Anilins für Schwarz schlägt Hartmann vor 1. ein Aräometer zu benutzen und nur die Aniline von 2 bis 3½° B. zu verwenden, diejenigen, welche mehr als 3½° B. (nitrobenzolhaltigen) und die weniger als 2° haben (toluidinhaltigen) aber zu verwerfen; 2. das Anilin der fraktionirten Destillation zu unterwerfen; 3. eine Probefärbung vorzunehmen und die Menge des erhaltenen Schwarz mit der aus reinem Anilin zu vergleichen.

Das Oxydationsmittel ist in den oben angeführten Fällen der Sauerstoff im status nascendi. Es gilt dieses nicht allein bei dem auf elektrolytischem Wege gebildeten Anilinschwarz, sondern auch bei denjenigen Methoden, nach welchen Anilin mit chlorsaurem Kalium und den genannten Metallverbindungen (Kupfervitriol, Schwefelkupfer, Eisen-, Cer-, Vanadinsalzen etc.) zusammengebracht wird. Diese Metalle nämlich bilden mehrere Oxydationsstufen, welche ziemlich leicht in einander übergehen können. Sie werden durch das chlorsaure Kalium in die sauerstoffreichere Verbindung (chlorsaures Kupfer, Vanadinsäure etc.) verwandelt, geben dann, während sie Reduktion erleiden, den Sauerstoff an das Anilin ab und oxydiren dasselbe zu Wasser und Anilinschwarz.

Aus diesem Grunde genügt auch nur eine kleine Menge des Metallsalzes, um eine grosse (theoretisch eine unbeschränkte) Menge von Anilin in Gegenwart von chlorsaurem Kalium in Anilinschwarz zu verwandeln.

---

trolyse. Reichenberg, 1885 (Selbstverlag. Druck von Gebrüder Stiepel). (Separatabdruck aus der Zeitschrift „Oesterreichs Wollen- und Leinenindustrie"); ferner Dingl. (1882) **245**, 225.

[1]) Ber. (1876) **9**, 141. — [2]) Dingl. **202**, 389; Wagner's Jahresb. 1871, 761.

Nicht mit Unrecht war man daher vor der Entdeckung des Vanadin- und Cerschwarz der Ansicht, dass chlorsaures Kalium allein nicht hinreiche, um Anilin in Schwarz überzuführen, sondern dass Kupfer zu der Bildung des Farbstoffs erforderlich sei. In der That erhielt man beim Aufdrucken einer Mischung von chlorsaurem Ammonium und einem Anilinsalze auf Baumwolle mit einer hölzernen Druckwalze kein Schwarz, hingegen trat dasselbe hervor, wenn man nur kurze Zeit ein Kupferblech auflegte. Ferner giebt das von Paraf (s. o.) angegebene Schwarz nur dann gute Resultate, wenn es mit einer kupfernen oder broncenen Walze aufgedruckt wird.

Die niedere Oxydationsstufe des Anilins bildet das Emeraldin, woraus erst bei weiterer Oxydation Anilinschwarz entsteht. Bei noch weiterer Oxydation tritt Chinonbildung ein.

Die Zusammensetzung des Emeraldins, resp. vergrünenden Anilinschwarz ist von Goppelsröder[1]), Kayser[2]) und Nietzki[3]) übereinstimmend $(C_6H_5N)_x$ gefunden worden; v. Dechend[4]) ertheilte ihm die Formel $C_{24}H_{17}N_3O_2$. Die Molekularformel und die Konstitution des Anilinschwarz ist noch nicht bekannt. Kayser nahm die Formel $C_{12}H_{10}N_2$ für den Farbstoff an. Nach Goppelsröder besitzt es die Molekularformel

$$C_{24}H_{20}N_4 = \begin{array}{lcl} C_6H_4 & .NH. & C_6H_4 \\ | & & | \\ NH & & NH \\ | & & | \\ C_6H_4 & .NH. & C_6H_4 \end{array} \quad \text{oder} \quad \left.\begin{array}{r} C_6H_5-N \\ | \\ C_6H_5-N \\ | \\ C_6H_5-N \\ | \\ C_6H_5-N \end{array}\right\rangle$$

J. Wolff[5]) legt ebenfalls die Formel $C_{24}H_{20}N_4$ zu Grunde und nimmt folgende Konstitution an:

$$\begin{array}{lcl} C_6H_4 & -NH.NH- & C_6H_4 \\ | & & | \\ C_6H_4 & -NH.NH- & C_6H_4 \end{array}$$

Endlich hält Nietzki auf Grund der Spaltung des Anilinschwarz durch Zinn und Salzsäure in p-Phenylendiamin und Diamido-diphenylamin und auf Grund von Betrachtungen über den Zusammenhang von Konstitution der Körper und Farbe derselben die Molekularformel $C_{30}H_{25}N_5$ für die wahrscheinlichste.

---

[1]) Jahresb. 1876, 702; 1877, 1237. — [2]) Verh. des Vereins zur Beförd. des Gewerbfl. 1879, 217. — [3]) Ibid. 1879, 225; Ber. (1876) **9**, 616. — [4]) Verh. des Vereins zur Beförd. des Gewerbfl. 1878, 206. — [5]) Ind. (1879) **2**, 290.

Das nicht vergrünende Schwarz betrachtete Goppelsröder[1]) als ein Oxydationsprodukt des vergrünenden Anilinschwarz. Dagegen hielt es Nietzki für das Chromat des letzteren. Nach neueren Untersuchungen von Liechti und Suida[2]) ist es ein (meist chromhaltiges) Oxydationsprodukt des Emeraldins von wechselnder Zusammensetzung.

Darstellung. Zur Darstellung des Anilinschwarz in Substanz gab A. Müller[3]) folgende Vorschrift:

20 g	chlorsaures Kalium,
40 „	schwefelsaures Kupfer,
40 „	salzsaures Anilin und
16 „	Salmiak

werden in 500 ccm Wasser gelöst und auf etwa 30 bis 35° erwärmt. Der sich ausscheidende Niederschlag wird durch Auskochen mit Salzsäure und Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln: Benzol, Aether, Petroleumäther und Alkohol, oder auch nur mit salzsäurehaltigem Alkohol (Nietzki) gereinigt, wobei das Anilinschwarz als ein dunkelgrünes, glanzloses Pulver zurückbleibt.

Die Base des Anilinschwarz, von H. Reineck[4]) *Nigranilin* genannt, ist ein schwarzer, amorpher, in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform unlöslicher Körper, von Phenol, Kresol oder Anilin wird sie mit blauer Farbe aufgenommen; jedoch geht die blaue Farbe der Base in Anilin nach einiger Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim mässigen Erwärmen in eine braune über. Koncentrirte Schwefelsäure löst sie mit violetter Farbe auf und führt sie dabei in Sulfosäuren [Goppelsröder[5]), Nietzki, Kayser[6])] über. Die Alkalisalze derselben sind in Wasser mit blauschwarzer Farbe löslich. Ihre Lösungen werden durch Reduktionsmittel (hydro-schwefligsauren Kalk, Zink, Zinnoxydul in überschüssiger Natronlauge etc.) entfärbt, färben sich an der Luft aber wieder und können in der Färberei als Küpe[7]) benutzt werden. Diese Sulfosäuren entstehen auch durch Behandeln von Anilinsalz mit Kaliumdichromat in Gegenwart von koncentrirter Schwefelsäure [Prud'homme[8])].

---

[1]) Sur la réduction du noir d'aniline etc. Mulhausen 1877. — [2]) Mitth. des tech. Gew.-Mus. (1884) Nr. 3 und 4, 22 ff. — [3]) Wagner's Jahresb. f. 1871, 775. — [4]) Dingl. 203, 485; Wagner's Jahresb. f. 1872, 710. — [5]) Compt. rend. (1877) 84, 447; Dingl. 224, 439; Zeitschr. chem. Grossgew. 2, 266. — [6]) Ind. (1879) 2, 244. — [7]) F. Goppelsröder, Sur la réduction du noir d'aniline et sur son changement en colorant rose fluorescent (Sitzung der société industrielle de Mulhouse vom 26. Januar 1877). — [8]) Zeitschr. chem. Grossgew. 2, 667.

Das Nigranilin ist eine Base und scheint mehrere Reihen von Salzen zu liefern. Das Platindoppelsalz bildet ein dunkelgrünes Pulver. Die Base enthält noch Wasserstoffatome, welche durch Alkohol- oder Säureradikale vertretbar sind. Lässt man Jodmethyl oder Jodäthyl auf Anilinschwarz einwirken, so entstehen grüne Jodhydrate der methylirten oder äthylirten Base. Benzylchlorid liefert ein röthlichbraunes Chlorhydrat, dessen Base tiefschwarz gefärbt ist. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid kann die Acetylgruppe in das Anilinschwarz eingeführt werden. Wird das Anilinschwarz mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 150 bis 180° oder mit Zinn und Salzsäure reducirt, so entsteht neben theerartigen Nebenprodukten ein Gemenge von p-Phenylendiamin und Diamidodiphenylamin (Schmelzp. 157°). Beim Kochen von Anilinschwarz mit Anilin entsteht nach Nietzki ein blauer Farbstoff, dem wahrscheinlich die Formel $C_{36}H_{29}N_5$ zukommt. Durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali wird es nach Goppelsröder[1]) in einen rosenrothen Farbstoff verwandelt. Kaliumdichromat und Schwefelsäure führten es in Chinon über. Als Produkte der Destillation des Emeraldins mit Zinkstaub wurden von Liechti und Suida in der Hauptmenge beobachtet: Diphenylphenylendiamin, Diphenylamin und Diamidodiphenylamin, in geringerer Menge: Phenylendiamin, Anilin und Ammoniak.

Anwendung. Das Anilinschwarz ist gegen Licht, Luft und Seifen sehr widerstandsfähig und findet daher als Farbstoff eine ausgedehnte Anwendung. Wie jedoch aus seinen oben erwähnten Eigenschaften hervorgeht, kann es nicht — wie andere aus Anilin bereitete Farbstoffe — in Substanz zum Färben der Zeuge benutzt werden, sondern es wird auf der Faser selbst aus Anilin und Oxydationsmitteln hervorgebracht. Der Farbstoff findet namentlich beim Bedrucken der Baumwollengewebe (Kattundruck), weniger zum Färben von Baumwolle und in der Seiden- und Wollenfärberei, wie im Seiden- und Wollendruck Anwendung. Es kann mit Krapp und Dampffarben kombinirt werden.

Von den zahlreichen Recepten[2]), welche für die Färberei und Druckerei mit Anilinschwarz gegeben sind, mögen im Folgenden einige angeführt sein.

---

[1]) Sur la réduction du noir d'aniline et sur son changement en colorant rose fluorescent; Mulhouse 1877. — [2]) A. Kertész, Die Anilinfarbstoffe (Braunschweig 1888), S. 241 und ff.; G. Stein, Die Bleicherei, Druckerei, Färberei und Appretur der baumwollenen Gewebe (Braunschweig 1883), S. 171 u. ff.; J. J. Hummel, Die Färberei und Bleicherei der Gespinnstfasern, übersetzt von E. Knecht (Berlin 1888), S. 272.

1. Färberei.

Man unterscheidet hier das warme und das kalte Verfahren. Bei beiden bedient man sich als Oxydationsmittel wesentlich der Chromsäure.

Die Mengenverhältnisse der zur Anwendung kommenden Substanzen, die Temperatur und die Art des Färbens sind für die Güte des Schwarz von der grössten Bedeutung.

a) Färben von Baumwollesträngen mit Anilinschwarz in der Kälte. Nach Renard[1]) und Henry sollen für 100 kg Baumwolle verwendet werden:

Salzsäure von 21° B.	16 bis 20 kg
Schwefelsäure von 60° B. . .	20 „
Anilinöl	8 bis 10 „
Kaliumbichromat	14 „ 20 „
Eisenvitriol	10 „

Die zur Verwendung kommende Wassermenge ist geringer als beim warmen Verfahren, weshalb die Färbekufen auch besondere Formen erfordern. Dieselben sind 2 m lang und bestehen aus zwei Abtheilungen in paraboloidaler Form, wodurch das Quantum der Färbflüssigkeit auf das Minimum eingeschränkt werden kann, ohne der Bewegung der Stränge hinderlich zu sein. Ueber jeder Abtheilung ist eine viereckige Spule, deren jede 5 kg Baumwolle aufnehmen kann. Diese Einrichtung ermöglicht, dass die Arbeiter nicht die Hände in die chromsäurehaltige Flüssigkeit bringen müssen, überhaupt eine gleichmässigere Bewegung und Oxydation erzielt wird. Da durch Salzsäure allein ein bläuliches, durch Schwefelsäure ein röthliches Schwarz erzielt wird, so werden beide Säuren gemischt angewendet, wodurch man ein tieferes Schwarz erhält. Kaliumbichromat muss mehr zur Anwendung kommen, da die Wirkung in der Kälte eine weniger energische ist als bei 50 bis 60°. Eisenvitriol wird angewendet, um das Anilinschwarz unvergrünbar zu machen.

Bei der Arbeit ist Folgendes zu beachten: Das Anilin wird mit dem mit Salzsäure versetzten Wasser gemischt, von welch' letzterem nur eben so viel verwendet wird, dass ein Auskrystallisiren nicht geschehen kann; man fügt sodann die Schwefelsäure und zuletzt den Eisenvitriol zu. Das Kaliumbichromat wird für sich in Wasser

[1]) Dingl. 251, 425.

gelöst. Die zuvor abgekochten, gewaschenen und ausgerungenen Stränge werden auf die Stäbe gebracht; bringt man alsdann die nöthige Menge Wasser in die Kufe, sowie die Hälfte der bereiteten Lösungen, so können die Stränge in die Flotte kommen, in welcher dieselben 1 bis $1^1/_2$ Stunden bleiben. Nach dieser Zeit hat die Baumwolle eine schwarze Färbung angenommen; sie wird jetzt herausgezogen und die andere Hälfte der Lösungen zugefügt, worauf die Färbung fortgesetzt wird, bis der gewünschte Ton erreicht ist. Hierzu sind 1 bis $1^1/_2$ Stunden nöthig. Die Baumwolle nimmt zuerst eine grünliche, dunkelgrüne, blaue und endlich eine schwarze Farbe an, welche Farbenänderung auch das Bad durchmacht, und ist die Wirkung zu Ende, wenn ein dem Ameisenaldehyd ähnlicher Geruch sich zeigt. Zum Waschen löst man auf ein Liter Wasser 5 g Seife und fügt 2 Proc. kohlensaures Natron zu, mit welcher Lösung die gefärbte Baumwolle kochend geseift wird. Seife allein giebt ein violettes röthliches Schwarz, kohlensaures Natron ein bläuliches, doch macht dieses die Faser hart. Aus diesem Grunde wird die Mischung angewendet, wodurch bläuliches Schwarz und Weichheit der Faser erzielt wird. — Die auf diese Art hergestellte Farbe soll genügende Echtheit haben und an der Luft nur wenig vergrünen. — Die bläulichen und Broncefarben sollen durch weniger Chemikalien und kürzere Färbezeit erhalten werden.

b) Anilinschwarz auf 100 Pfund Baumwollgarn. Die Garne werden erst ausgekocht und gespült; das zu den Lösungen und zum Färben etc. verwendete Wasser muss möglichst kalkfrei sein.

5 kg krystallisirtes Anilinsalz werden mit
$2^1/_2$ „ chromsaurem Kali

in dem zum Färben nöthigen Quantum Wasser gelöst, hierauf wird mit dem Garn kalt (15 bis 18°) eingegangen, letzteres gut umgezogen, sodann herausgenommen und

$^1/_2$ Liter Salzsäure zugesetzt; dann wird das Garn
$^1/_2$ Stunde umgezogen, sodann wieder
$^1/_2$ Liter Salzsäure zugesetzt, und so fort bis zu
4 „ „ , das Zusetzen und Umziehen wiederholt.

Man lässt das Garn über Nacht im Bade liegen, windet früh gut aus und spült sorgfältig im kalten Wasser. Hierauf werden einem frischen Bade $1^1/_2$ g Vanadinammoniak (heiss gelöst) zugesetzt und bei 30° C. umgezogen, so lange (circa $^1/_2$ Stunde), bis das Garn einen blauen Schein hat.

Alsdann wieder abwinden, bei 50 bis 60° eine Stunde lang im Seifenbade behandeln, durch heisses Wasser ziehen, nunmehr auf kaltem Bade gut spülen, hierauf durch verdünnte Schwefelsäure passiren, wieder spülen, schliesslich abwinden und trocknen.

c) Anilinschwarz auf kaltem Wege auf Baumwollgarn. Man vermischt für 50 kg frisch ausgekochtes Baumwollgarn in einem Topfe:

4 kg Anilinöl mit
6,5 „ Salzsäure von 21°,

die zuvor mit doppelt so viel kaltem Wasser verdünnt wurde.

In eine hölzerne Wanne zu 500 bis 600 Liter Wasser werden

1 Liter Schwefelsäure von 66° B., sowie
5 kg aufgelöstes doppelt chromsaures Kali

gegeben, die Anilinlösung wird beigefügt, gut umgerührt, dann wird so schnell wie nur irgend möglich mit den Garnen eingegangen, wozu die schon vor der Bereitung des Färbebades auf Stäbe gebrachte Garnpartie in Bereitschaft gehalten sein muss, damit man bei Zusatz der Anilinlösung sofort einziehen kann.

Bei einer Verzögerung würde sich das Färbebad zersetzen, was unbedingt zu vermeiden ist. Man muss auf dem Bade so lange, ohne auszusetzen, gleichmässig umziehen, bis sich die zuerst schwefelgelbe, dann von Hellgrün in Dunkelgrün übergehende Farbe vollständig in Schwarz entwickelt hat, was nach Verlauf von 1½ Stunden geschieht.

Hierauf lässt man die Baumwolle ebenso lange in demselben Bade liegen und wäscht alsdann auf der Waschmaschine oder im Flusse die Garne gut rein. Darauf lässt man die Garne eine Nacht ablaufen und seift am anderen Tage kochend heiss auf:

3 kg gute Oelseife und
4 „ flüssigen Blauholzextrakt von 30° B.,

womit die Färbeprocedur beendet ist.

Zu bemerken ist, dass der Blauholzzusatz zum Seifenbade das Schwarz ganz bedeutend verschönert, und die Echtheit der Farbe dabei durchaus nicht leidet.

d) Delory [1]) giebt folgende Vorschrift zum Schwarzfärben von Wolle.

---

[1]) Monit. scientif. (1879) 113; Dingl. pol. J. **233**, 351; Jahresb. f. Ch. 1879, 1161.

250 g gereinigte Wolle werden in ein heisses Bad von
100 „ Kaliumdichromat,
100 „ Schwefelsäure vom specif. Gew. 1,834 und
10 Liter Wasser

gegeben, darin einige Minuten auf 100° erhalten, in demselben erkalten und 24 Stunden liegen gelassen. Man wäscht alsdann und lässt trocknen. Die so vorbereitete Wolle kommt danach in ein vorher fertig gemachtes, höchstens 30° warmes Gemisch von

30 g salzsaurem Anilin in
9 Liter Wasser

einerseits und

55 g Kaliumdichromat in
1 Liter Wasser, versetzt mit
48 g Schwefelsäure vom specif. Gew. 1,834 andererseits.

Man lässt die Wolle eine Stunde darin ruhig liegen, erhitzt sodann das Bad damit auf 95 bis 100°, fügt

10 bis 12 g aufgelösten Kupfervitriol

hinzu und hält das Gewebe noch 20 bis 30 Minuten im Bade. Die hierauf ausgewaschene Wolle kommt endlich noch durch ein alkalisches, mittelst Seife und Soda bereitetes Bad, welches auf 1 Liter Flüssigkeit 0,2 bis 0,5 g Anilinviolett in Lösung enthält.

Seide wird ähnlich gefärbt; man nimmt auf 300 g derselben eine Auflösung von 55 g Kaliumdichromat und 65 g Schwefelsäure vom specif. Gew. 1,834 in 10 Liter Wasser, worin die Seide bei 60 bis 70° fünf bis sechs Stunden verweilen muss.

2. Druckerei.

A. Spirk[1]) empfiehlt folgende Recepte (a bis e):

a) Anilinschwarz, vorzügliche Handdruckfarbe.

30 g Grünspan,
30 „ chlorsaures Kalium und
15 „ Salmiak werden in
2600 „ heissem Stärkekleister gelöst und nach dem Erkalten mit
75 „ Anilinchlorhydrat oder Anilinnitrat versetzt.

---

[1]) Praktisches Handbuch der gesammten Färberei und Druckerei. 2. Aufl. 1874, Leipzig, Gustav Weigel. (Das Werk ist vergriffen.)

b) Anilinschwarz für Walzen- und Handdruck.

90 g chlorsaures Kalium werden in
1300 „ Stärkekleister (150 g Stärke pro ein Liter Wasser),
1300 „ Tragantschleim (75 g Tragant pro ein Liter Wasser) und
1300 „ Surrogatwasser (375 g licht gebrannte Stärke pro ein Liter Wasser) gelöst und nach dem Erkalten mit
240 „ salzsaurem Anilin versetzt. Unmittelbar vor dem Gebrauch der Farbe werden
75 „ Schwefelkupfer hinzugefügt.

c) Anilinschwarz mit oxalsaurem Anilin.

1300 g Stärkekleister,
1300 „ Tragantschleim,
1300 „ Surrogatwasser,
60 „ chlorsaures Kalium und
120 „ Chlorcalcium werden gut verkocht und nach dem Erkalten mit
160 „ oxalsaurem Anilin,
20 „ Salmiak und
60 „ Schwefelkupfer versetzt.

d) Anilinschwarz mit weinsaurem Anilin.

9000 g Weizenstärke,
9000 „ licht gebrannte Stärke (Surrogat),
48000 „ Wasser,
8000 „ Anilin,
5000 „ chlorsaures Kalium und
5000 „ Salmiak werden mit einander gut verkocht und unmittelbar vor dem Druck pro Liter versetzt mit
60 „ Schwefelkupfer (in Teigform) und
139 „ Weinsäure, gelöst in
125 „ Wasser.

e) Anilinschwarz mit wolframsaurem Chromoxyd.

2000 g Wasser,
270 „ Weizenstärke,
375 „ wolframsaures Chromoxyd (aus wolframsaurem Ammoniak und salzsaurem Chrom) in Teigform werden gut gekocht. Das noch lauwarme Gemenge wird versetzt mit
60 „ chlorsaurem Kalium,
30 „ Salmiak und
210 „ salzsaurem Anilin.

f) Anilinschwarz (unvergrünlich) mit Vanadinsalz[1]).

5500 g Wasser,
1250 „ weisse Stärke,
420 „ dunkel gebrannte Stärke werden gekocht und nach dem Erkalten auf 50° versetzt mit
800 „ Anilin,
800 „ Salzsäure von 21° (oder besser den entsprechenden Mengen von neutralem Anilinchlorhydrat) und nach dem vollständigen Erkalten mit
420 „ chlorsaurem Natrium und
500 „ siedendem Wasser. Direkt vor dem Gebrauch werden
200 „ Vanadinlösung[2]), welche 10 g Ammonvanadat in einem Liter enthält, zugesetzt. Die Dauer der Oxydation beträgt zwei Tage. Das Zeug wird hierauf durch ein Bad von Kaliumdichromat (5 g in ein Liter) bei 70° genommen, gewaschen und geseift.

An Stelle des früher üblichen chlorsauren Kalis[3]) nimmt man jetzt auch das entsprechende Natron- oder Barytsalz, weil diese Salze in Wasser löslicher sind, als das Kalisalz, und man daher einen grösseren Satz nehmen kann, ohne dass die Salze auskrystallisiren.

Hierdurch wird ein Streifigwerden der Farbe vermieden. Die Farbe wird ausserdem besser erhalten; und bedarf es nur geringer Erwärmung, um sie zum Druck zu benutzen. Ein Liter Wasser löst 60 g chlorsaures Kalium, 275 g chlorsaures Baryum und 1000 g chlorsaures Natrium. Das chlorsaure Kalium enthält 61,5 Proc. Chlorsäure, das chlorsaure Baryum 49,5 Proc. und das chlorsaure Natrium 70,6 Proc. Chlorsäure. Bei der Darstellung von gedämpftem Anilinschwarz hat das chlorsaure Baryum einige Vortheile vor dem chlorsauren Natrium voraus, besonders wenn die Farbe gelbes Blutlaugensalz enthält, welches leicht in das Weisse läuft und solches dunkelroth violett färbt, dem Farbmuster die Sauberkeit nimmt, oder doch wenigstens der Erzielung der gewünschten Wirkung grosse Schwierigkeiten bereitet. Dagegen zeigen sich für die Herstellung der gleichen Farben mit chlorsaurem Baryum grosse Uebelstände, wenn irgend ein Sulfat in ihre Zusammensetzung gelangt; in diesem Falle bildet sich schwefelsaures Baryum, das den Glanz der Farbe abschwächt und den Druck oder die Konservirung erschwert. Man verwendet daher chlorsaures Natrium als Zusatz zu schwefelsaurem Anilin oder anderen Basen. Bei Anwendung von chlorsaurem Baryum müssen die Salze anderer Säuren als Schwefelsäure benutzt werden. Von einigen Druckereien wird auch seit Jahren flüssige Chlorsäure benutzt.

---

[1]) Prospekt der Aktiengesellschaft Urda in Stockholm; April 1880. — [2]) Zur Darstellung dieser Lösung werden 10 g Ammonvanadat in 40 g mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Salzsäure gelöst, in einer Porcellanschale leicht erwärmt und unter Umrühren mit kleinen Mengen Glycerin versetzt, bis die Flüssigkeit dunkelgrün geworden und alles gelöst ist. Hierauf verdünnt man mit der nöthigen Menge Wasser. — [3]) Dingl. **240**, 235; Wagner's Jahresb. 1881, 874.

g) Anilinschwarz auf Baumwolle mit Vanadin.

125 g Weizenstärke,
42 „ Leiogomme,
350 „ Wasser.

Die ersten beiden Substanzen werden mit sehr wenig Wasser angerührt und mit dem Rest des Wassers zum Kochen erhitzt. In den Brei werden

83 g Anilinöl eingerührt.

Hierauf setzt man eine Lösung von

46 g chlorsaurem Kali in
250 „ Wasser hinzu

und erhitzt, bis das Thermometer 95° C. zeigt. Man lässt darauf abkühlen und setzt

75 g Salzsäure zu.

Vor dem Gebrauch werden

2,4 ccm Vanadinlösung hinzugefügt.

Vanadinlösung.

10 g vanadinsaures Ammoniak,
100 „ Salzsäure von 21° B. werden gemischt,

bis Lösung eingetreten ist, und dann

900 g Wasser zugesetzt.

Bei Druckversuchen mit der obigen Vorschrift lieferte:

Anilin	ein	sattes Schwarz,
o-Toluidin	„	Blauschwarz,
p-Toluidin	„	Grau,
Xylidin	„	Braun,
ψ-Kumidin	„	Braun,
Diäthylanilin	„	Blaugrau,
Dimethylanilin	„	Blaugrau,
Diphenylamin	„	Blaugrün,
α-Naphtylamin	„	bräunliches Roth.

Die mit Anilinschwarz allein, oder in Begleitung mit irgend einer anderen Farbe bedruckten Stoffe werden so lange in einem auf 25 bis 30° erwärmten Lokale hängen gelassen, bis die Farbe intensiv schwarz erscheint. Die Entwickelungszeit lässt sich nicht genau bestimmen; sie wechselt von 48 bis 72 Stunden. Stücke, die mit Anilinschwarz allein bedruckt sind, werden nach voll-

ständiger Entwickelung der Farbe in einem Rollenständer, der mit 2800 Liter Wasser und 10 kg Soda, oder mit 6 kg Soda und 3 kg Kaliumdichromat angesetzt und auf 55° erwärmt ist, durchgenommen. Nach dem Durchzuge erhalten die gewaschenen Stücke ½ Stunde lang ein Seifenbad (1680 g Seife in 900 Liter Wasser) bei 60°. Nach dem Seifenbade wird abermals gewaschen; sollte der Grund noch nicht vollständig weiss erscheinen, so giebt man den Stücken im Chlordampfständer noch eine schwache Chlorage. Nach der Behandlung mit Chlor wird nochmals gewaschen, die gewaschenen Stücke werden in den Hydroextrakteur gebracht und dann abgetrocknet.

Die mit Anilinschwarz gefärbten Zeuge nehmen öfters beim längeren Liegen einen grünen Farbenton an, welches man als Nachgrünen zu bezeichnen pflegt. Als eine Hauptursache desselben bezeichnet man den Einfluss der schwefligen Säure, die bei der Verbrennung des Leuchtgases gebildet wird, welches zum Beleuchten der Lagerräume dient. Die schweflige Säure wirkt hierbei wahrscheinlich reducirend; ähnliche Erscheinungen rufen andere Reduktionsmittel, z. B. Schwefelwasserstoff, hervor. Nach Jeanmaire[1]) wird das Nachgrünen verhindert, wenn man Anilinschwarz mit einem sauren Oxydationsmittel, z. B. mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, zusammenbringt. Das hierbei entstehende nicht grünende Schwarz ist nach Nietzki das Chromat des Nigranilins.

In analoger Weise fand Grawitz[2]), dass bei der Nachoxydation des Schwarz mit einer sauren Eisenoxydlösung das Eisen dem Bade vollständig entzogen wird.

Nach C. Köchlin[3]) verfärbt sich Anilinschwarz nicht ins Grüne, wenn es bei höherer Temperatur (70°) entwickelt wird. Alles Anilinschwarz, welches kalt dargestellt wird, färbt sich grün.

Von patentirten Verfahren auf Färben mit Anilinschwarz sind hier folgende zu erwähnen.

Nach dem Patent Nr. 9904 von Theilig und Klaus (vom 8. November 1879) wird das mit Anilinsalz und dem Oxydationsmittel imprägnirte Material (lose Baumwolle oder Garn) in einen geschlossenen Apparat gebracht, beweglich und offen erhalten und einem kontinuirlichen, den Apparat passirenden, heissen Luftstrom ausgesetzt. Nachdem ein gewisser Grad von Trockenheit im Material entstanden ist, wird dem Luftstrom heisser Wasserdampf beigefügt. Die während dieser Operation freiwerdenden Säuren werden von dem Luft- und Dampfstrom fortgeführt. Diesem Strome kann, wenn nöthig, noch ein die freiwerdenden Säuren neutralisirendes Gas beigefügt werden (z. B.

1) Zeitschr. chem. Grossgew. 2, 288; 3, 150; vergl. G. Witz, ibid. 3, 149; Brandt, Wagner's Jahresb. f. 1875, 988. — 2) Zeitschr. chem. Grossgew. 3, 359. — 3) Chemikerzeitung (1882) 6, 693.

Ammoniak). Der passirende Strom bewirkt die Oxydation des Anilins rasch und in hohem Grade, und verhütet gleichzeitig eine Beschädigung des Materials durch die freiwerdenden Säuren. Nach beendigter Oxydation kommt das Material in ein Bad, welches mit chromsaurem Kali oder mit einem Alkali versetzt ist. Das so gefärbte Material wird gespült und beziehungsweise mit Seifen, Fetten und Anilinfarben geschmolzen, geschönt und sodann getrocknet.

Patentanspruch: Die Anwendung eines heissen Luft- und Dampfstromes in einem geschlossenen Apparat zur Oxydation des Anilins.

D. R.-P. Nr. 13428 vom 3. August 1880. — J. Joseph Schmidlin in Hyde. — Verfahren zum Drucken von Anilinschwarz unter Anwendung in Wasser unlöslicher Chromate.

Es ist bekannt, dass gedrucktes oder sonstwie entwickeltes gewöhnliches Anilinschwarz, wenn es mit einem Eisenoxydsalz oder mit Chromsäure behandelt wird, eine schwarze Farbe giebt, welche, der Luft ausgesetzt, nicht ins Grüne übergeht. Ebenso weiss man, dass Anilinsalze, welche auf mit zweifachem chromsaurem Salz zubereiteten Tuch gedruckt sind, eine ähnliche schwarze Farbe mit den gleichen Eigenschaften geben. Diese schwarzen Farben können jedoch mit anderen Farben, wie rothen, Rosaalizarinen und anderen, nicht gedruckt werden, da die letzteren Farben die erforderlichen Reaktionen nicht auszuhalten vermögen.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Herstellung eines Anilinschwarz, welches die Eigenschaft besitzt, nicht ins Grüne überzugehen und sich mit allen Dampffarben vereinigen lässt. Zu diesem Zweck ersetzt der Erfinder die allgemein angewendeten Oxyde durch ein unlösliches Chromat. Er druckt auf Calico eine Farbe, welche folgendermaassen zusammengesetzt ist:

40 Liter Stärkekleister, 1 kg Stärke auf 5 Liter Wasser,
6 kg fein gemahlenes chromsaures Bleioxyd ($PbCrO_4$),
6 „ chlorwasserstoffsaures Ammonium (NH_4Cl),
6 „ „ Anilin ($C_6H_5NH_2HCl$),
$1^1/_2$ „ chlorsaures Natrium ($NaClO_3$).

Die Calicostücke, welche gedruckt und in trockener Luft oder am besten auf heissen Walzen gut getrocknet sind, werden behufs Entwickelns des Schwarzes während fünf Minuten gedämpft. Das Dämpfen kann ohne Schaden verlängert werden.

Die Salze, welche mit dem Chromat gemischt sind, zersetzen letzteres in Chromsäure durch Einwirkung des Dampfes. Letztere Säure wirkt auf das Anilin und wandelt es in Anilinschwarz um; die Säuren der anderen Salze bilden ein Bleichlorid mit ihren Basen.

Das beim Dämpfen gebildete Chlorblei wird durch sorgfältiges und gründliches Waschen vom Calico entfernt. Ist das Chlorblei nicht vollständig ausgewaschen, was bei Behandlung des Calico mit Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden kann, so braucht man die Calicostücke nur durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure hindurch zu ziehen, um jede Spur von Chlorblei zu beseitigen.

Die Farbe hält sich ausgezeichnet, druckt sich mit ausserordentlicher Reinheit und Klarheit ab, greift die Abstreichmesser nicht an und widersteht den stärksten Reagentien, wie doppeltschwefelsaures Natrium.

Unlösliche Chromate, solche wie chromsaurer Baryt, chromsaures Cadmium und andere chromsaure Verbindungen, können statt des chromsauren Bleioxyds zur Anwendung kommen. Der Erfinder zieht jedoch letzteres den ersteren vor.

Salpetersaures, schwefelsaures, weinsteinsaures Anilin und chlorsaures Anilin können auch statt der chlorwasserstoffsauren Verbindung angewendet werden. In gleicher Weise lässt sich das Ammoniumsalz durch andere Salze, wie salpetersaures Ammonium, ersetzen.

Die in der Dampfkammer befindlichen Schienen, über welche der gedruckte Calico geführt wird, sind mit Tuch umwickelt, welches mit essigsaurem Bleioxyd behandelt worden ist, um die schwefelhaltigen Gase zu sättigen.

Patentanspruch: Die Darstellung eines Anilinschwarzes, welches nicht ins Grüne übergeht oder sich entfärbt und mit allen Farben, welche dem Dampf zu widerstehen vermögen, gedruckt werden kann, indem die allgemein angewendeten Oxyde durch unlösliche Chromate ersetzt werden.

D. R.-P. Nr. 32079 vom 17. September 1884. — C. A. Preibisch in Reichenau. — Oxydationsverfahren und Apparat zur Erzeugung von Anilinschwarz auf baumwollenen und halbseidenen Geweben.

Man kennt drei Methoden der Anilinschwarzfärberei. Bei der älteren, hauptsächlich in der Druckerei angewendeten, erfolgt die Entwickelung des Schwarz in sogenannten Oxydationsräumen, Kammern, in welchen die mit der Druckfarbe bedruckte Waare, nachdem dieselbe einen Trockenkasten, worin die Druckfarbe sehr schnell eintrocknet, passirt hat, aufgehängt wird, und die Oxydation nach bestimmten, durch den Grad der Trockenheit, beziehungsweise Feuchtigkeit geregelten Vorschriften vor sich geht. Dieses Verfahren „in der Hänge" eignet sich jedoch nur zur Entwickelung von Mustern, kann jedoch nicht Anwendung finden, sobald man den Baumwollenstoff im Fondschwarz färben will; denn dann bleiben überall, wo das Gewebe nicht vollkommen gleichmässig gespannt der Luft ausgesetzt ist, lichtere Streifen, welche bei der weiteren Manipulation nicht mehr zu entfernen sind.

Man ist deshalb, wo es sich um die Herstellung eines schwarzen Grundes handelt, bald zu einem zweiten Verfahren übergegangen, bei welchem das Schwarz in einem Dampfkasten entwickelt und die gebeizte Waare nur durch Dämpfen, ohne Trockenprocess, oxydirt wird. Dieses durch Dämpfen erzielte Anilinschwarz steht indessen in Bezug auf Schönheit und Reinheit der Farbe dem durch Oxydation an der Luft erzeugten nach. Die dritte, fast allgemein zum Färben der Baumwollengarne im Strang sowohl als in Ketten angewendete Methode beruht auf der Benutzung eines Metallsalzes, gewöhnlich chromsaures Kali, als Vermittler der Oxydation bei der Bildung des Anilinschwarz. Auch diese Methode ist zum Schwarzfärben von Geweben nicht verwendbar; denn abgesehen davon, dass es schwierig ist, hierbei gleichmässig gefärbte Waare zu erhalten, russt dieses Anilinschwarz ab, d. h. es färbt beim Reiben ab. Das Oxydationsschwarz übertrifft jedes andere Anilinschwarz. Man ist deshalb in letzter Zeit auch beim Färben von Geweben wieder mehrfach auf das ursprüngliche Verfahren zurückgekommen. Hierbei ist nach der seitherigen Methode das Streifigwerden der Waare nicht

zu vermeiden; dann knüpfen sich an dieses Arbeitsverfahren aber auch zwei Uebelstände. Das Arbeiten in den Oxydationskammern ist sehr beschwerlich, weil die entwickelten chlorhaltigen Gase nachtheilig auf die Arbeiter wirken. Dann erleiden die Gewebe, welche längere Zeit in dieser mit Chlor geschwängerten Atmosphäre hängen müssen, auch eine Einbusse an ihrer Haltbarkeit. Durch Anwendung eines neuen Apparates sind diese Mängel und Uebelstände sämmtlich zu beseitigen. Der Trocken- und Oxydationsprocess findet in einem langen Kasten statt, durch welchen das mit der Beize getränkte Gewebe in gleichmässig gespanntem Zustande und auf langem, vertikal auf- und absteigendem Wege hindurch geführt wird. Das Innere des Apparates wird durch ein Heizrohrsystem auf einer bestimmten Temperatur (etwa 44 bis 50° C.) erhalten, und die entwickelten Dämpfe und Gase werden auf der ganzen Länge des Kastens abgesaugt. Das Trocknen und Oxydiren der Beize findet in dem vorderen Theil des Apparates statt, und strömt hierzu beständig frische Luft von etwa 25° C. von unten in diesen Theil des Kastens ein. Sobald die getrocknete und oxydirte Waare in den hinteren, geschlossenen Theil des Apparates gelangt, beginnt sie sich zu färben. Am Ende des Kastens befinden sich zwischen dem Gewebezuge einige Wasserbehälter, welche dort für die oxydirte Waare feuchte Temperatur schaffen, was für den guten Ausfall des Schwarz von grossem Vortheil ist. Die Waare verlässt den Kasten, wird über denselben hinweg nach vorn bis vor den Kasten geführt und abgelegt. Der Apparat besteht aus einem eisernen Gestell, welches mit einer Holzwandung ausgekleidet ist. Auf den Längsseiten des Oxydationskastens sind mehrere Fenster und Thüren zur Beobachtung der durchlaufenden Waare angebracht. Letztere, mit der Anilinflüssigkeit durchtränkt, befindet sich in feuchtem Zustande aufgerollt auf einem Haspel; sie nimmt ihren Weg durch einen Schlitz in den Oxydationskasten und wird über ein System von oberen und unteren Haspeln durch den ganzen Kasten geführt. Die oberen Haspel sind durch konische Rädchen unter einander verbunden und erhalten ihren Antrieb von einer Welle; die unteren Haspel werden von der durchlaufenden Waare mitgenommen. Eine Zugwalze zieht die Stücke durch einen zweiten Schlitz in der Stirnseite des Kastens über Führungswalzen aus der Maschine heraus und legt sie vor dem Kasten als Waarenhaufen ab.

Der Apparat ist durch ein am Boden desselben befindliches System von geschlossenen Dampfröhren auf 44 bis 50° C. erwärmt. Zwei Exhaustoren ziehen die unreine Luft durch ein Hauptsaugrohr und Zweigrohre aus dem Innern des Kastens heraus; durch Oeffnungen strömt beständig frische, auf 25° C. erwärmte Luft nach, vier Windräder unterstützen die Ventilation. Auf diese Weise ist dafür gesorgt, dass die der Waare schädlichen Dünste aus dem Apparat herausgeschafft und durch reine warme Luft ersetzt werden und dass die Trocknung der feuchten Stücke möglichst rasch und ohne Faltenbildung erfolgt.

Das Trocknen und erste Anfallen des Schwarz beansprucht ungefähr $^2/_3$ des Weges durch den Apparat, das letzte Drittel des Kastens ist, um allen Bedingungen für eine normale Entwickelung des Anilinschwarz zu entsprechen, unten geschlossen, so dass hier keine trockene Luft mehr eintreten kann, vielmehr sind in diesem Theile des Apparates mehrere Wasserbehälter aufgestellt, welche den nothwendigen Feuchtigkeitsgrad zum Schluss der Anilinschwarzentwickelung herbeiführen sollen.

Der Apparat kann zum Färben von Baumwollgeweben, halbwollenen Stoffen und halbseidener Waare benutzt werden.

In naher Beziehung zu dem Anilinschwarz stehen wahrscheinlich einige Farbstoffe, welche in den deutschen Patenten Nr. 37 661 und 38 739 beschrieben werden.

D. R.-P. Nr. 37 661 vom 24. Januar 1886. — P. Monnet & Co. — Verfahren zur Erzeugung von mehr oder weniger blauen oder braunen echten schwarzen Farbstoffen direct auf der Faser durch gleichzeitige Oxydation aromatischer Monamin- und Diaminbasen.

Durch Oxydation eines Moleküls von einem einfachen aromatischen Diaminsalz, wie z. B. salzsaurem Paraphenylendiamin mit einem oder mehreren Molekülen der Salze eines primären aromatischen Amins, wie salzsauren Anilins oder Toluidins, erhält man direkt auf der Faser, je nach den angewendeten Proportionen, braunschwarze bis blauschwarze Farbstoffe.

Durch Oxydation der Salze eines substituirten Diamins, wie z. B. Thioparaphenylendiamin, ohne Zusatz von Salzen eines primären Amins, erhält man direkt auf der Faser einen blauschwarzen Farbstoff. Durch Hinzufügen äquivalenter Mengen von Salzen primärer aromatischer Amine, wie z. B. salzsauren Anilins oder Toluidins, erhält man ebenfalls mehr oder weniger bläulich schwarze Farbstoffe, je nach den angewendeten molekularen Mengen.

Beispiele:

1. Salzsaures p-Phenylendiamin . . . . . . 58,3 } 100.
   Salzsaures Anilin . . . . 41,7 }

Dieses Gemisch entspricht molekularen Proportionen und giebt durch Oxydation ein sehr echtes Braunschwarz. Wendet man auf ein Molekül des Diaminsalzes zwei oder drei Moleküle salzsaures Anilin, Toluidin oder Mischungen beider an, so erhält man ein mehr ins Blau fallendes Schwarz von geringerer Echtheit.

Man kann das salzsaure Anilin durch Salze des Thioparaphenylendiamins ersetzen, welches, wie oben angegeben, auch für sich allein angewendet werden kann, also:

2. Salzsaures Thioparaphenylendiamin . . . . 65 } 100.
   Salzsaures Paraphenylendiamin . . . . . . 35 }

Färbeverfahren für Baumwolle.

Zum Färben von 100 kg Baumwollgarn löst man 4 bis 6 kg (je nach der Intensität der gewünschten Farbe) einer oder der anderen obiger Mischungen in kochendem Wasser auf. Diese Auflösung giesst man in das Färbebad, welches aus der nöthigen Menge Wasser von 60° C. besteht, worin vorher

Chlorsaures Kali . . . . 3000 g
Vanadiumchlorid . . . . 40 g

gelöst wurden.

Das chlorsaure Kali bewirkt in Verbindung mit dem Vanadiumchlorid die Oxydation des Gemisches der Monamine und Diamine. Es bildet sich demzufolge im Bade, welches das Garn oder Gewebe enthält, zuerst ein löslicher Farbstoff, der sich nach und nach auf der Faser niederschlägt, so

dass das Farbbad zuletzt farblos wird. Die gefärbte Baumwolle wird hierauf auf bekannte Weise gewaschen und getrocknet.

Oben angegebenes Oxydationsmittel kann selbstverständlich durch andere, gleichwirkende ersetzt werden.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Erzeugung von mehr oder weniger blauen oder braunen echten schwarzen Farbstoffen direct auf der Faser durch Oxydation molekularer Mengen von Paraphenylendiamin mit Anilin oder Toluidin, von Paraphenylendiamin mit Anilin und Toluidin, von Paratoluylendiamin mit Anilin oder Toluidin, von Paratoluylendiamin mit Anilin und Toluidin, von Thioparaphenylendiamin mit Anilin, Toluidin oder Paraphenylendiamin.

2. Die Anwendung oben genannter Farbstoffe zum Färben und Bedrucken von Fasern und Geweben.

D. R.-P. Nr. 38 739 vom 8. Mai 1886; erloschen. — A. Collineau & Co. — Verfahren, thierische oder pflanzliche Fasern blau, violett oder schwarz zu färben.

Das Benzylanilin $C_6H_5.NH.CH_2.C_6H_5$ giebt bei der Behandlung mit oxydirenden Agentien, z. B. mit Chloraten, Chromaten, Permanganaten, Eisenoxydsalzen etc., je nach der Quantität von Base und Oxydationsmittel, blaue, violette und schwarze Farben.

Druckt man entsprechend zusammengesetzte Gemische auf oder erschöpft man das Farbbad in dem Maasse durch die Faser, als der Farbstoff sich bildet, so wird letzterer direkt auf der Faser fixirt.

Um beispielsweise Baumwolle schwarz zu färben, bereitet man für je 20 kg Baumwolle einerseits eine Lösung von 1,6 kg Benzylanilin in 4 kg Schwefelsäure von 66° B., andererseits eine Lösung von 3,2 kg Kaliumbichromat, giesst beide Lösungen in 300 Liter Wasser, senkt die Baumwolle ein und zieht sie etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden lang tüchtig im Bade um.

Für den Druck in Schwarz bereitet man einerseits eine Mischung von 500 g Wasser, 1000 g Stärke, 250 g Schwefelkupfer, andererseits eine Mischung von 1850 g Wasser, 1200 g gerösteter Stärke, 1 Liter Gummilösung, 800 g salzsaurem Benzylanilin, 100 g Chlorammonium, 300 g Kaliumchlorat.

Naphtylaminviolett.

Piria[1]) erhielt bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf α-Naphtylamin einen blau gefärbten Körper, welchen er als Naphtameïn bezeichnete. Diese Substanz ist in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich, kaum in Alkohol löslich, leicht in Aether. Von koncentrirter Schwefelsäure wird sie mit indigblauer Farbe aufgenommen. Nach Schiff[2]) besitzt sie die Zusammensetzung $C_{10}H_9NO$. Sie kann nach Kopp wie Indigo eine Küpe bilden. Scheurer-Kestner[3]) und Richard versuchten das Naphtylamin durch diejenigen Mittel in Farbstoffe umzuwandeln, durch welche aus Anilin Fuchsin

---

[1]) Ann. (1851) 78, 64. — [2]) Ibid. (1857) 101, 92. — [3]) J. pr. Ch. (1861) 84, 183.

entsteht, und erhielten dabei rothviolette Substanzen. Blumer-Zweifel[1]) und Kielmeyer[2]) verfuhren bei der Erzeugung des Violetts auf der Faser in derselben Weise wie bei der Herstellung von Anilinschwarz, indem sie salzsaures Naphtylamin, ein Verdickungsmittel und ein Oxydationsmittel auftrugen und die imprägnirten Stoffe in den Lokalen für Anilinschwarz aufhängten. Das so erhaltene Violett findet, weil ihm Glanz und Frische fehlt, nur in beschränktem Maasse für Grau, Puce und Modetöne Anwendung.

A. Kertész[3]) empfiehlt für Puce folgenden Ansatz:

10 Liter Wasser,
1250 g Weizenstärke,
500 „ α-Naphtylamin werden gekocht, dann
150 „ chlorsaures Kali,
100 „ Salmiak hinzugefügt und nach dem Erkalten
500 „ Essigsäure von 6° B.,
125 „ Salzsäure von 19° B. und
250 „ Eisenchlorür von 40° B. zugesetzt.

Die Farbe muss gleich verdruckt werden, da sie sich nur kurze Zeit hält. Nach dem Drucken wird die Waare, wie die mit Anilinschwarz bedruckte behandelt, d. h. in den Oxydationsraum gebracht und dann, nachdem die Oxydation beendet, chromirt.

---

[1]) Dingl. 196, 66. — [2]) Ibid. 196, 67; Wagner's Jahresb. f. 1870, 595. — [3]) Die Anilinfarbstoffe S. 267; vergl. auch G. Stein, Die Bleicherei etc. S. 183.

Zweiundvierzigstes Kapitel.

Chinolinfarbstoffe. — Flavanilin. — Flavanilin S. — Cyanin. — Akridinfarbstoffe. — Phosphin. — Benzoflavin.

10. Chinolinfarbstoffe.

Flavanilin [M]:

$$C_{16}H_{15}N_2Cl = C_6H_4\begin{cases}[1]\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH \\ \qquad\quad | \\ [2]N=C[4]C_6H_4[1]NH_2.HCl\end{cases}.$$

Der nicht mehr im Handel befindliche Farbstoff bildet das Chlorhydrat des α-Para-amidophenyl-γ-lepidins. Er wurde 1881 von Ch. Rudolph[1]) durch mehrstündiges Erhitzen von Acetanilid mit Chlorzink auf 250 bis 270° zuerst dargestellt und später von O. Fischer, Ch. Rudolph und Besthorn[2]) genauer untersucht.

Die Bildung aus Acetanilid erfolgt nach der Gleichung:

$$2\,C_8H_9NO = 2\,H_2O + C_{16}H_{14}N_2.$$

Der Farbstoff entsteht auch durch Erhitzen von gleichen Molekülen o-Amidoacetophenon und p-Amidoacetophenon mit Chlorzink auf 90 bis 100°[3]).

Das Verfahren zur Darstellung des Flavanilins wurde von den Farbwerken, vorm. Meister, Lucius und Brüning in dem jetzt erloschenen Patent Nr. 19766 geschützt.

D. R.-P. Nr. 19766 vom 10. December 1881[4]). Erloschen. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning. — Ver-

---

[1]) Ber. (1882) 15, 1500. — [2]) Ber. (1882) 15, 1500; (1883) 16, 68; (1884) 17, 2925; (1886) 19, 1036. — [3]) O. Fischer, Ber. (1886) 19, 1038. — [4]) Ber. (1882) 15, 2644.

fahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Erhitzen von acetylirten Basen mit wasserentziehenden Mitteln.

Werden die Acetverbindungen der primären und sekundären aromatischen Basen oder ihre Substitutionsprodukte, entweder für sich oder gemischt mit einem Salze einer aromatischen Base, der Einwirkung bestimmter wasserentziehender Mittel bei geeigneter Temperatur ausgesetzt, so entstehen neue Farbstoffbasen, resp. Farbstoffe.

Wir beschreiben im Folgenden als Beispiel für die Ausführung unseres Verfahrens die Darstellung eines gelben Farbstoffs aus Acetanilid.

Ein Gemisch von gleichen Theilen Acetanilid und Chlorzink oder von einem Theile Acetanilid, zwei Theilen salzsaurem Anilin und zwei Theilen Chlorzink wird während einer nach der angewendeten Menge sich richtenden Zeitdauer auf 230 bis 250° erhitzt. An Stelle des Acetanilids kann man auch Essigsäure und Anilin oder überhaupt Mischungen verwenden, welche Acetanilid erzeugen können, z. B. salzsaures Anilin und essigsaures Zinkoxyd oder Anilin und Chloracetyl. Nach beendigter Einwirkung wird die Masse mit Wasser ausgekocht, um das Chlorzink zu entfernen. Nunmehr behandelt man den harzartigen Rückstand mit verdünnten Säuren, filtrirt die Lösung und fällt aus derselben den Farbstoff durch Zusatz von Kochsalz.

Die methylirten, äthylirten etc. Abkömmlinge des neuen Farbstoffs werden aus diesem oder aus der in ihm enthaltenen Base durch Einwirkung von Chlor-, Brom- oder Jodmethyl u. s. w. nach bekanntem Verfahren erhalten.

Die Behandlung des neuen Farbstoffs und seiner methylirten, äthylirten etc. Abkömmlinge mit rauchender Schwefelsäure führt zu den Sulfosäuren der Farbstoffe; auch hier kann man an Stelle der Farbstoffe die denselben zu Grunde liegenden Basen verwenden.

Die Sulfosäuren der methylirten, äthylirten etc. Derivate unseres Farbstoffs können endlich aus den Sulfosäuren derselben dargestellt werden, indem man die Alkalisalze der letzteren mit Jodmethyl, Jodäthyl etc. in alkalischer Lösung erhitzt.

D. R.-P. Nr. **21682** vom 6. April 1882 ab; Zusatz zu Nr. 19766 [1]). Erloschen. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning. — Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Erhitzen von acetylirten Basen mit wasserentziehenden Mitteln.

Wir haben gefunden, dass man ohne Aenderung des Resultates in allen Fällen, in denen man aus den acetylirten aromatischen Basen durch wasserentziehende Mittel, wie es in dem Hauptpatent beschrieben ist, Farbstoffe darstellen kann, diese Basen durch ihre Carboxylsubstitutionsprodukte ersetzen kann.

So liefern z. B. die drei Monoacetylamidobenzoësäuren denselben Farbstoff, den das Acetanilid liefert.

Den gelben Farbstoff aus Acetanilid haben wir Flavinilin [2]) genannt.

---

[1]) Ber. (1883) **16**, 817. — [2]) Wohl ein Druckfehler statt Flavanilin.

Zur Ausführung des Verfahrens erhitzen wir ein Gemenge von gleichen Theilen Monoacetylamidobenzoësäure (verwendbar sind alle drei isomeren Verbindungen) und Chlorzink mehrere Stunden auf ca. 250°.

Die entstandene dunkel gefärbte Schmelze befreien wir zunächst durch Auskochen mit Wasser von Chlorzink, dann entzieht man der zurückbleibenden harzartigen Masse die Farbstoffbase mittelst Salzsäure und fällt den Farbstoff aus der Lösung mit Kochsalz aus. An Stelle der Monoacetylbenzoësäure können auch diejenigen Mischungen, die zur Bildung jener Säure geeignet sind, z. B. Eisessig, Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid und Amidobenzoësäure oder essigsaures Zink und salzsaure Amidobenzoësäure etc. angewendet werden.

D. R.-P. Nr. 27948 vom 3. Juli 1883 ab; erloschen. — H. Baum. — Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Anhydride organischer Säuren auf die Halogensalze primärer, sekundärer und tertiärer aromatischer Amine.

Nach diesem Patent wird anscheinend ein mit Flavanilin identischer Farbstoff erhalten. Derselbe entsteht durch zwölfstündiges Erhitzen von 12 kg salzsaurem Anilin mit 18 kg Essigsäureanhydrid im Autoklaven auf 180 bis 200°. Die auf diese Weise erhaltene Schmelze wird in die fünffache Menge Wasser gegossen. Hierbei scheidet sich der Farbstoff grösstentheils als ein rothgelbes Harz ab, während die Mutterlauge noch etwas Farbstoff und noch etwas unangegriffenes Anilinsalz enthält. Das abgeschiedene Harz wird nun in geeigneter Retorte so lange mit der fünffachen Menge Wasser, das 20 bis 30 Proc. Schwefelsäure enthält, gekocht, bis sich im Destillate keine Essigsäure mehr findet. Alsdann wird die Lösung erkalten gelassen, filtrirt und schliesslich mit Soda oder Natronlauge übersättigt. Die gefällte Base wird mit wenig Salzsäure und Wasser gelöst, der Farbstoff durch Fällen mit Kochsalz und durch Umlösen in schwach kochsalzhaltigem Wasser zuletzt rein erhalten. Er bildet in gepulvertem Zustande ein dem Jaune d'or ähnlich sehendes gelbes Pulver und färbt Seide, Wolle und Baumwolle prachtvoll grüngelb.

Das Patent hat im Uebrigen folgenden Inhalt:

Durch Erhitzen von Anhydriden organischer Säuren mit den Halogensalzen primärer, sekundärer und tertiärer aromatischer Amine, selbst ohne Kondensationsmittel, entstehen Farbstoffe.

Der Mechanismus der Reaktion bei diesem Verfahren ist bei den Anhydriden der Fettreihe einfach der, dass 2 Mol. des salzsauren Salzes der Base auf 1 Mol. des Anhydrids unter Abspaltung von 3 Mol. Wasser einwirken, wodurch dann der Farbstoff gebildet wird. Etwas anders verläuft der Process bei den aromatischen Anhydriden. Hier wirken 2 Mol. des salzsauren Salzes der Base auf 1 Mol. Anhydrid derart ein, dass nur 1 Mol. Wasser gebildet wird und 1 Mol. des Hydrats des angewendeten Anhydrids entsteht und sich dann ein Triphenylmethanderivat oder ein Homologes desselben bildet. Folgende Gleichungen erklären den Process:

$$1.\quad 2\,C_6H_5NH_2.HCl + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O = C_{16}H_{14}N_2.2\,HCl + 3\,H_2O.$$

$$2.\quad 2\,C_6H_5NH_2.HCl + \begin{matrix} C_6H_4(NO_2).CO \\ C_6H_4(NO_2).CO \end{matrix}\!\!>\!O = C_{19}H_{11}\!\!\begin{cases} NH_2 \\ NH_2.2\,HCl \\ NO_2 \end{cases}$$

$$+ C_6H_4\!\begin{cases} CO_2H \\ NO_2 \end{cases} + H_2O\,.$$

Die nachbenannten Säureanhydride und Basen kommen zur Anwendung:

I. Anhydride.

1. Essigsäureanhydrid,
2. Buttersäureanhydrid,
3. Essigsäurebuttersäureanhydrid,
4. Benzoësäureanhydrid,
5. Paranitrobenzoësäureanhydrid.

II. Basen.

1. Anilin,
2. Toluidin,
3. Xylidin,
4. Diphenylamin,
5. Monomethylanilin,
6. Monoäthylanilin,
7. Dimethylanilin,
8. Diäthylanilin,
9. Metaphenylendiamin,
10. Metatoluylendiamin.

Mit den oben genannten Säureanhydriden haben sich folgende Kombinationen als technisch werthvoll erwiesen.

A. Farbstoffe aus Acetanhydrid durch Einwirkung der Halogensalze von:

1. Anilin, gelber Farbstoff (wasserlöslich).
2. Toluidin (Para-, Ortho-), gelber Farbstoff (wasserlöslich).
3. Xylidin (Para-, Meta-, Ortho-), gelber Farbstoff (wasserlöslich).
4. Metaphenylendiamin, braungelber Farbstoff (wasserlöslich).
5. Metatoluylendiamin, brauner Farbstoff (wasserlöslich).
6. Diphenylamin, gelber Farbstoff (spritlöslich).

B. Farbstoffe aus Buttersäureanhydrid durch Einwirkung der Halogensalze von:

1. Anilin, orangegelber Farbstoff (wasserlöslich).
2. Toluidin (Ortho-, Para-), orangegelber Farbstoff (wasserlöslich).
3. Xylidin (Ortho-, Para-, Meta-), orangegelber Farbstoff (wasserlösl.).
4. Metaphenylendiamin, brauner Farbstoff (wasserlöslich).
5. Metatoluylendiamin, brauner Farbstoff (wasserlöslich).
6. Diphenylamin, gelber Farbstoff (spritlöslich).

C. Farbstoffe aus Acetbuttersäureanhydrid durch Einwirkung der Halogensalze von:

1. Anilin, gelber Farbstoff (wasserlöslich).
2. Toluidin (Ortho-, Para-), gelber Farbstoff (wasserlöslich).
3. Xylidin (Ortho-, Para-, Meta-), gelber Farbstoff (wasserlöslich).
4. Metaphenylendiamin, braungelber Farbstoff (wasserlöslich).
5. Metatoluylendiamin, brauner Farbstoff (wasserlöslich).
6. Diphenylamin, gelber Farbstoff (spritlöslich).

D. Farbstoffe aus Benzoësäureanhydrid durch Einwirkung der Halogensalze von:

1. Anilin, röthlichblauer Farbstoff (wasserlöslich).
2. Toluidin (Ortho-), röthlichblauer Farbstoff (wasserlöslich).
3. Xylidin (Para-, Meta-), röthlichblauer Farbstoff (wasserlöslich).
4. Diphenylamin, grüner Farbstoff (spritlöslich).
5. Methylanilin, grüner Farbstoff (wasserlöslich).
6. Aethylanilin, grüner Farbstoff (wasserlöslich).
7. Dimethylanilin, grüner Farbstoff (wasserlöslich).
8. Diäthylanilin, grüner Farbstoff (wasserlöslich).
9. Methyldiphenylamin, grüner Farbstoff (spritlöslich).
10. Aethyldiphenylamin, grüner Farbstoff (spritlöslich).

E. Farbstoffe aus Paranitrobenzoësäureanhydrid durch Einwirkung der Halogensalze von:

1. Anilin, Paranitrodiamidotriphenylkarbinol.
2. Toluidin, Paranitrodiamidoditolylphenylkarbinol.
3. Xylidin, Paranitrodiamidodixylylphenylkarbinol.
4. Diphenylamin, Paranitrodiamidopentaphenylkarbinol.
5. Methylanilin, Paranitrodiamidodimethyltriphenylkarbinol.
6. Aethylanilin, Paranitrodiamidodiäthyltriphenylkarbinol.
7. Dimethylanilin, Paranitrodiamidotetramethyltriphenylkarbinol.
8. Diäthylanilin, Paranitrodiamidotetraäthyltriphenylkarbinol.
9. Methyldiphenylamin, Paranitrodiamidodimethylpentaphenylkarb.
10. Aethyldiphenylamin, Paranitrodiamidodiäthylpentaphenylkarbin.

Die Körper dieser letzten Reihe sind sämmtlich spritlösliche grüne Farbstoffe, die jedoch nur dadurch werthvoll sind, dass sie sich leicht durch geeignete Reduktions- und Oxydationsmittel in die entsprechenden Rosaniline überführen lassen.

Patentanspruch: Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Anhydride organischer Säuren auf die Halogensalze primärer, sekundärer und tertiärer aromatischer Amine im geschlossenen Gefäss, mit oder ohne Anwendung von Kondensationsmitteln.

D. R.-P. Nr. 28323 vom 10. November 1883. Erloschen. — Dr. Wilhelm Majert. — Verfahren zur Darstellung gelber Farbstoffe durch Ueberführung aromatischer Amidine in Chinolinderivate.

Erhitzt man Aethenyldiphenylamidin: $CH_3.C\begin{smallmatrix}\diagup NH.C_6H_5\\ \diagdown N.C_6H_5\end{smallmatrix}$, mit Chloracetyl, so entsteht eine Acetylverbindung, welche durch Erhitzen mit einem wasserentziehenden Mittel, z. B. Chlorzink, einen gelben basischen Farbstoff liefert. Letzterer entsteht auch, wenn man Aethenyldiphenylamidin und Essigsäure

oder Essigsäureanhydrid mit Chlorzink erhitzt. Ersetzt man das Aethenyldiphenylamidin durch Aethenylphenyltolylamidin oder Aethenylditolylamidin, so entstehen analoge Farbstoffe.

Um den Farbstoff darzustellen, lässt man zu 20 Thln. Aethenyldiphenylamidin unter guter Kühlung 7,5 Thle. Chloracetyl fliessen, wobei sich unter starker Erwärmung das salzsaure Salz des Aethenylacetyldiphenylamidins bildet. Man giebt dann 40 Thle. Chlorzink zu und erhitzt acht Stunden auf 260 bis 270°. Die Masse verflüssigt sich und färbt sich tief dunkelbraun, in dünnen Schichten scheint sie jedoch gelb durch. Man kocht die Schmelze mit salzsäurehaltigem Wasser, in welchem sie sich fast ohne Rückstand löst, lässt erkalten und filtrirt. Aus dem Filtrat wird mit Kochsalz etwas Harz abgeschieden und wieder filtrirt. Der Farbstoff befindet sich als zweifach salzsaures Salz in Lösung. Letztere versetzt man mit Natronlauge, bis eine geringe Trübung entsteht und fällt aus der gelb gefärbten Flüssigkeit den Farbstoff mit essigsaurem Natron, wobei sich derselbe in hellgelben Flocken abscheidet. Es ist das einfach saure Salz des Flavanilins. Durch Lösen und Wiederfällen wird der Farbstoff gereinigt. Die oben angegebene Menge Chloracetyl kann durch 6 Thle. Essigsäurehydrat oder 5 Thle. Essigsäureanhydrid ersetzt werden.

Darstellung des Flavanilins[1]). Die aus Acetanilid durch mehrstündiges Erhitzen mit Chlorzink auf 250 bis 270° erhaltene Schmelze wird mit Salzsäure ausgekocht, aus dieser Lösung der Farbstoff durch Aussalzen unter Zusatz von etwas essigsaurem Natron abgeschieden und durch Umlösen gereinigt.

Das Flavanilin bildet ein orangerothes, krystallinisches Pulver, welches aus dem einfach sauren Chlorhydrat der zweisäurigen Farbbase besteht. Er ist in Wasser leicht mit gelber Farbe löslich; auf Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung tritt keine Veränderung ein. Koncentrirte Salzsäure färbt den trockenen Farbstoff citronengelb. Natronlauge oder Ammoniak scheidet aus der wässerigen Lösung des Farbstoffs die Base zunächst als milchigen Niederschlag ab. Nach kurzer Zeit bilden sich in der Flüssigkeit lange farblose Nadeln der Base, welche in Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht, in Aether mit stahlblauer Fluorescenz löslich ist. Aus Benzol umkrystallisirt bildet die Base lange, weisse, bei 97° schmelzende Prismen. Sie ist bei hoher Temperatur unzersetzt flüchtig. Gegen Reduktionsmittel wie Zinn oder Zink in saurer Lösung zeigt der Körper eine grosse Beständigkeit.

An der Luft färbt sich die Base rasch wieder gelb. In koncentrirter Schwefelsäure löst der Farbstoff sich farblos oder mit schwach schmutziggelber Farbe und blauer Fluorescenz; mit rauchender Säure entsteht Flavanilin S. Salpetrige Säure führt das Flavanilin in Flavenol: $C_{16}H_{13}NO$, über, aus welchem durch Destillation über Zinkstaub Flavolin: $C_{16}H_{13}N$, entsteht.

---

[1]) Ber. (1882) 15, 1500.

Flavanilin färbt gebeizte Baumwolle und Seide gelb, letztere mit moosgrüner Fluorescenz.

Flavanilin S [M]:

Der nicht mehr im Handel befindliche Farbstoff entsteht durch Sulfurirung des Flavanilins.

Er bildet ein orangegelbes, in Wasser mit gelber Farbe lösliches Pulver; die wässerige Lösung wird durch Salzsäure nicht verändert. Auf Zusatz von Natronlauge zu der wässerigen Lösung tritt Entfärbung ein. Mit koncentrirter Schwefelsäure liefert das Flavanilin eine farblose Lösung, welche sich auf Zusatz von Wasser gelb färbt. Wolle wird in saurem Bade grünlichgelb mit grüner Fluorescenz gefärbt.

Cyanine.

Das nur in ganz kleiner Menge und zu einem sehr hohen Preise [1]) in den Handel kommende Cyanin wurde zuerst 1856 von Greville Williams [2]) bei dem Behandeln von Chinolinalkyljodüren mit Silberoxyd beobachtet und vier Jahre später durch Einwirkung von Alkalien auf das aus Jodamyl und Chinolin (aus Cinchonin) erhaltene Produkt dargestellt und Cyanin genannt.

Ueber die Darstellung des Farbstoffs machte Williams folgende Angaben. Das als Nebenprodukt bei der Chininfabrikation sich anhäufende Cinchonin liefert bei der trockenen Destillation mit überschüssigem Aetznatron aus eisernen Retorten 65 Proc. rohes Chinolin (über 200^0 siedend). Hieraus stellte Williams einen purpurrothen und einen blauen Farbstoff dar.

a) Purpurrother Farbstoff.

1 Thl. Chinolin wird zehn Minuten mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Jodamyl gekocht. Die strohgelbe Mischung färbt sich dunkel röthlichbraun und bildet nach dem Erkalten eine krystallinische Masse. Diese wird zehn Minuten lang mit 6 Thln. Wasser gekocht und die Lösung filtrirt. Das Filtrat wird in einem emaillirten eisernen Kessel etwa eine Stunde lang im gelinden Kochen erhalten und ein Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit hinzugesetzt; das verdampfte Wasser wird durch den Zusatz von verdünntem Ammoniak (1 Vol. Salmiakgeist und 1 Vol. Wasser) ersetzt. Aus der erkalteten Flüssigkeit schlägt sich der Farbstoff als eine harzartige Masse nieder, welche in Alkohol löslich ist.

---

[1]) 1 kg kostet 1000 Mark. — [2]) Chem. News (1860) 219; Dingl. **159**, 230; Elsner's chemisch-technische Mittheil. (1862) **10**, 49; J. pr. Ch. (1861) **83**, 189.

b) Blauer Farbstoff.

Man verfährt anfangs so, wie bei der Herstellung des purpurrothen Farbstoffs, nämlich bis zur wässerigen Lösung des jodwasserstoffsauren Amylchinolins, nur dass man zur Fällung des Farbstoffs nicht Ammoniak anwendet, sondern eine Lösung von Aetzkali, welche $^1/_5$ ihres Gewichts festes Kali aufgelöst enthält. Man setzt anfangs $^3/_4$ derjenigen Menge Kali hinzu, welche dem in dem Jodamyl enthaltenen Jod entspricht. Nach viertelstündigem Kochen wird die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen harzartigen Farbstoff abfiltrirt, welcher, in Alkohol gelöst, ein prächtiges Blau darstellt; durch Zusatz des noch übrigen Viertels Kali zu der filtrirten kochenden Flüssigkeit wird eine schwarze Masse niedergeschlagen, die sich in Alkohol mit prächtig rother Farbe auflöst. Beim Filtriren dieser Lösung bleibt eine dunkle Masse zurück, welche sich in Benzin mit schön smaragdgrüner Farbe löst; diese Färbung jedoch erscheint nicht immer, wogegen die Darstellung des purpurrothen und blauen Farbstoffs stets und mit Sicherheit gelingt.

Aus 1 Thl. Chinolin und $1^1/_2$ Thln. Jodamyl [1]) werden 4 Proc. fester Farbstoff erhalten.

Fabrikmässig wurde der Farbstoff eine Zeit lang von Müller und Co. in Basel und Ménier in Paris gewonnen; jedoch wurde wegen der grossen Unechtheit des Farbstoffs gegen Licht seine Fabrikation bald eingestellt.

Wissenschaftlich wurde er von A. W. Hofmann [2]), Nadler und Merz [3]), Schönbein [4]), Schaer [5]), Spalteholz [6]) und Hoogewerff und van Dorp [7]) untersucht.

Aus diesen Arbeiten geht hervor, dass der Farbstoff nicht aus reinem Chinolin entsteht, sondern dass zu seiner Bildung ein Gemenge von Chinolin mit Lepidin (resp. Chinaldin) nothwendig ist. An Stelle des Jodamyls können auch andere Alkyljodide, ebenso Bromide und Chloride dienen.

Nach Hoogewerff und van Dorp findet die Farbstoffbildung durch Einwirkung von Kaliumhydrat auf ein Gemisch gleicher Moleküle von Chinolin- und Lepidinalkyljodid unter Austritt von 1 Mol.

---

[1]) Zur Darstellung von Jodamyl werden nach Cahours 15 Thle. Fuselöl, 1 Thl. Phosphor und 8 Thle. Jod aus einer Retorte bei gelinder Wärme destillirt. Das Destillat wird mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium digerirt und zwei- bis dreimal destillirt. Es siedet bei 148°. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. XII, 410; Jahresb. 1862, 351; Dingl. **168**, 135. — [3]) Untersuchungen über das Chinolinblau, Frauenfeld (J. Huber) 1863; J. pr. Ch. (1867) **100**, 129. — [4]) J. pr. Ch. (1865) **95**, 385, 449. — [5]) Vierteljahrsschr. f. Pharm. **20**, 191. — [6]) Inauguraldiss. Berlin 1883; Ber. (1883) **16**, 1847; vergl. Döbner und v. Miller, ibid. (1883) **16**, 2469. — [7]) Ber. (1883) **16**, 425, 1381, 1501; (1884) **17**, Ref. 48; (1885) **18**, Ref. 74.

Jodwasserstoff und 1 Mol. Wasserstoff statt, also im Sinne folgender Gleichung, in welcher X und Y Alkylradikale bedeuten:

$$C_9H_7NXJ + C_{10}H_9NYJ = HJ + H_2 + C_{19}H_{13}N_2XYJ.$$

Das Radikal $C_{19}H_{13}N_2$ nennen sie Cyanin.

Dimethylcyaninjodid[1]: $C_{21}H_{19}N_2J$, wird erhalten, wenn man 2 Thle. Chinolinmethyljodid und 1 Thl. Lepidinmethyljodid (aus Alkohol in gelben bei 173 bis 174° schmelzenden Prismen anschiessend) in 3 Thln. Wasser löst und mit einer siedenden Kalilösung versetzt, welche eine der halben Menge des vorhandenen Jods entsprechende Quantität Kali enthält; das grüne Harz wird mit Alkohol gekocht; nach dem Erkalten filtrirt man und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus verdünntem Alkohol, wobei sich feine grüne Nädelchen, zuweilen Täfelchen, abscheiden. Das Salz löst sich schwer in Wasser, leichter in verdünntem Alkohol und giebt mit Säuren eine gelbliche Lösung. Es schmilzt bei 291°.

Diäthylcyaninjodid[2]: $C_{23}H_{23}N_2J$, wird in analoger Weise aus Chinolinäthyljodid (Schmelzp. 158 bis 160°) und Lepidinäthyljodid (Schmelzp. 143°) durch viertelstündige Digestion auf dem Wasserbade gewonnen und in ähnlicher Weise wie der Methylkörper oder durch Extraktion des Harzes mit warmem Amylalkohol und Umkrystallisiren des aus der Lösung sich Abscheidenden mittelst Alkohols oder durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Aether gereinigt. Das Jodid schiesst in schön grünen, glänzenden Prismen an, schmilzt bei 271 bis 273° und bläht sich bald darnach auf.

Die Ausbeute an Farbstoff beträgt etwa das halbe Gewicht der angewandten Lepidinverbindung; daneben bilden sich in Alkohol leicht mit rother Farbe lösliche und — wenigstens neben den Methylkörpern — in Alkohol unlösliche amorphe Produkte.

Lepidin giebt mit p-Toluchinolin krystallisirte Produkte unter ähnlichen Bedingungen wie mit Chinolin.

Diäthylcyaninjodid[3] (aus Chinaldin): $C_{23}H_{23}N_2J$, wird dargestellt, indem man 1 Thl. Chinaldinäthyljodid (Schmelzp. 233 bis 234°), mit 1,9 Thln. Chinolinäthyljodid in 25 Thln. Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade am aufsteigenden Kühler erhitzt und allmählich die dem vorhandenen Jod entsprechende Menge Kaliumhydroxyd hinzusetzt. Die nach dem Abdestilliren eines Theils des Alkohols sich abscheidenden Krystalle werden aus verdünntem Alkohol krystallisirt. Die Ausbeute beträgt 19 Proc. der angewandten Jodide. Der über Schwefelsäure getrocknete Farbstoff enthält noch $^1/_2$ Mol. H_2O, welches erst bei 120 bis 130° entweicht.

Bei der Behandlung von Aethylchinaldinjodid für sich in alkoholischer Lösung mit Kalilauge entsteht ein krystallisirter Körper, der sich in Alkohol mit rother Farbe löst.

Cyanin: $C_{29}H_{35}N_2J$.

Das Diamylcyaninjodid oder Cyanin von Williams bildet sich nach der Gleichung:

$$C_9H_7N.C_5H_{11}J + C_{10}H_9N.C_5H_{11}J = H_2 + HJ + C_{29}H_{35}N_2J.$$

---

[1]) Ber. (1884) 17, Ref. 48. — [2]) Ber. (1884) 17, Ref. 48. — [3]) Ber. (1885) 18, Ref. 74.

Darstellung[1]). 1 Thl. Amylchinolinjodid (Schmelzp. 184 bis 185°) und 2 Thle. Amyllepidinjodid (Schmelzp. 158 bis 160°), erhalten durch Digestion von Amyljodid mit den betreffenden Basen in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade, werden in 20 Thln. Alkohol erhitzt und mit der nöthigen Menge Kaliumhydroxyd versetzt. Dem nach dem Abdestilliren des Weingeistes zurückbleibenden Harz wird der Farbstoff entweder durch Aceton entzogen, oder man behandelt dasselbe mit Benzol, in welchem das Cyanin fast unlöslich ist, und krystallisirt den Rückstand aus Aceton, oder aber man fällt die alkoholische Lösung mit Aether. Schliesslich kann man den Farbstoff aus der weingeistigen Lösung durch Zusatz von in Alkohol gelöstem Jod in Form des im Spiritus fast unlöslichen Perjodids: $C_{29}H_{35}N_2J + J_2$, abscheiden, aus welchem man durch Alkali das Cyanin gewinnt.

Das Cyanin (Diamylcyaninjodid) krystallisirt in langen Nadeln, welche, an der Luft getrocknet, $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten, die über Schwefelsäure entweichen.

Das Cyanin ist in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol löslich und krystallisirt daraus beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels in kantharidengrünen, metallisch glänzenden Prismen oder Schuppen, oder beim Erkalten der Lösungen in messinggelben bis broncefarbenen, krystallinischen Körnern.

Es schmilzt bei 100° zu einer broncefarbigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Das Jodcyanin verbindet sich mit 1 und 2 Mol. Säuren zu Salzen. Wird es in überschüssiger Salzsäure aufgelöst und die farblose Flüssigkeit verdunstet, so entsteht ein gelbes Salz: $C_{29}H_{35}N_2J.2HCl$, welches bei 100° die Hälfte der Salzsäure verliert und in das broncefarbene, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Salz: $C_{29}H_{35}N_2J.HCl$, übergeht. Betrachtet man das Chinolinjodcyanin als das jodwasserstoffsaure Salz einer Base: $C_{29}H_{34}N_2$, so würde die letztere sich in derselben Art wie das Rosanilin mit 1, 2 und 3 Mol. Säure vereinigen können. Von den so gebildeten Salzen sind die Monacide blau, die Triacide farblos.

Die Monacide geben auf Seide ein schönes Blau, welches bei Lampenlicht als schönes Lila erscheint. Am prachtvollsten färbt das borsaure Salz. Wolle wird ohne Beize gefärbt. Für dunkelblaue Nüancen ist ein Seifenbad erforderlich. Die Farben sind zwar sehr schön, aber auch sehr vergänglich.

Beim Behandeln von Chinolinjodcyanin mit Chlorsilber oder Neutralisiren der salzsauren Lösung des Körpers mit Ammoniak entsteht das in kantharidengrünen Nadeln krystallisirende Chinolinchlorcyanin: $C_{29}H_{35}N_2Cl$; mit salpetersaurem Silber wird das Chinolinnitratcyanin: $C_{29}H_{35}N_2.NO_3$, erhalten. Chinolincyaninsulfat: $(C_{29}H_{35}N_2)_2SO_4$, wird beim Erhitzen des Jodcyanins mit Schwefelsäure und Ausfällen mit Ammoniak dargestellt.

[1]) Ber. (1885) 18, Ref. 75.

Akridinfarbstoffe.

Das Akridin: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH\\|\\N\end{matrix}\right\}C_6H_4$ (vergl. Bd. I, 453), resp. das

Phenylakridin: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C\,(-C_6H_5)\\|\\N\end{matrix}\right\}C_6H_4$ (Bd. I, 456), ist die Muttersubstanz für die Chrysaniline und Benzoflavine. Das einfachste Chrysanilin, das p-Chrysanilin: $C_{19}H_{15}N_3$, ist ein Diamidophenylakridin; mit demselben ist das einfachste Benzoflavin isomer. Die Konstitution dieser beiden Farbstoffe wird durch folgende Formeln ausgedrückt:

N, C, NH_2, NH_2

(p-Chrysanilin)

N, C, NH_2, NH_2

(Benzoflavin)

Chrysaniline.

Nicholson[1]) entdeckte in den Mutterlaugen der nach dem Arsensäureverfahren erhaltenen Fuchsinschmelze einen gelben Farbstoff und bezeichnete denselben als Chrysanilin. A. W. Hofmann[2]) untersuchte den letzteren näher und stellte fest, dass er die Zusammensetzung $C_{20}H_{17}N_3$ besitzt. Derselbe[3]) studirte 1869 auch die daraus entstehenden methylirten Produkte.

Die Bildung des Chrysanilins wurde auch bei der Fuchsinfabrikation nach dem Nitrobenzolverfahren beobachtet.

O. Fischer und G. Körner[4]) isolirten 1884 aus einem als Phosphin in den Handel kommenden Salz des Chrysanilins eine

---

1) Zeitschr. f. Chem. 1863, 33; Dingl. (1863) 168, 133. — 2) Zeitschr. f. Chem. 1863, 33; Jahresb. 1862, 346; Chem. Centralbl. 1862, 348. — 3) Ber. (1869) 2, 378. — 4) Ber. (1884) 17, 203; vergl. R. Anschütz, Ber. (1884) 17, 433; W. Hess und Aug. Bernthsen, Ber. (1885) 18, 689.

Base von der Zusammensetzung $C_{19}H_{15}N_3$ und untersuchten dieselbe in eingehender Weise. Sie bezeichneten dieselbe als Chrysanilin und fanden, dass sie als Diamidophenylakridin zu betrachten ist, indem sie beobachteten, dass beim Ersatz der Amidogruppe durch Wasserstoff Phenylakridin entsteht.

Durch Oxydation des aus o-Nitrobenzaldehyd und Anilin gebildeten Triamidotriphenylmethans mit Arsensäure bei 180 bis 200° gelang es ihnen, Chrysanilin zu erhalten.

Die im Vorstehenden beschriebenen Beobachtungen sind nicht ohne Einfluss auf die Patentliteratur geblieben. Sie veranlassten die Firma Ewer und Pick in Berlin, ein Patent auf Verfahren zur Darstellung von Chrysanilin und anderen Farbstoffen der Phenylakridingruppe zu nehmen, welches unter der Nr. 29142 vom 1. April 1883 ab ertheilt wurde. Der Inhalt des werthlosen und bereits im December 1884 erloschenen Patentes ist folgender:

Durch Einwirkung von Paranitrodiphenylamin auf Paranitrobenzoylchlorid erhält man Paranitrobenzoylparanitrodiphenylamin. Dasselbe Produkt erhält man durch Nitriren von Paranitrobenzoyldiphenylamin. Durch Reduktion wird der Körper in die Amidoverbindung übergeführt. Durch Erhitzen auf 250 bis 290° mit Chlorzink, Chloraluminium oder besser einem Gemisch dieser Verbindungen erhält man Chrysanilin. Dieses wird auch erhalten, wenn man das Paranitrobenzoylparanitrodiphenylamin mit Chlorzink und Chloraluminium erhitzt und das durch Reduktion aus dem Einwirkungsprodukt erhaltene Leukochrysanilin oxydirt. Aehnliche Farbstoffe erhält man aus den Nitroderivaten des Benzoyldiphenylamins, welche aus Benzoylchlorid, Para-, Meta- oder Orthonitrobenzoylchlorid und Diphenylamin, Paranitro-, Paradinitro- oder Orthodinitrodiphenylamin entstehen. Doch ist hierbei zu bemerken, dass aus dem Benzoyl- oder Nitrobenzoylorthodinitrodiphenylamin der Weg durch die Amidoverbindungen nicht eingeschlagen werden kann, weil sich durch Reduktion der Benzoyldinitrodiphenylamine, welche sich von Orthodinitrodiphenylamin ableiten lassen, keine Benzoylamidodiphenylamine bilden, sondern direkt sauerstofffreie Basen, welche beim Erhitzen mit Chlorzink keine Farbstoffe liefern.

Die Phenyl- oder Nitrophenylakridine, Mono- oder Binitroakridine werden auch durch direkte Kondensation von Benzoësäure oder den Nitrobenzoësäuren mit Diphenylamin, Paranitrodiphenylamin, Paradinitrodiphenylamin oder Orthodinitrodiphenylamin erhalten.

Endlich erhält man Nitro-, Bi- oder Trinitrophenylakridine noch durch Nitriren von Phenylakridin.

Man erhält nach dem angegebenen Verfahren folgende Farbstoffe, welche alle gelb färben:

1. Paramidophenylakridin,
2. Metamidophenylakridin,
3. Orthoamidophenylakridin,
4. Phenylparamidoakridin,

färben rein gelb wie Flavanilin;

5. Paramidophenylparamidoakridin (Chrysanilin),
6. Metamidophenylparamidoakridin,

7. Orthoamidophenylparamidoakridin,
8. Phenylparamidoakridin,
9. Phenylorthodiamidoakridin,

färben goldgelb;

10. Orthoamidophenylparadiamidoakridin,
11. Orthoamidophenylorthodiamidoakridin,
12. Metamidophenylparadiamidoakridin,
13. Metamidophenylorthodiamidoakridin,
14. Paramidophenylparadiamidoakridin,
15. Paramidophenylorthodiamidoakridin,

färben röthlich goldgelb.

Darstellung der Farbstoffe und deren Zwischenprodukte.

1. Man erhitzt 10 Thle. Nitrodiphenylamin und 10 Thle. Paranitrobenzoylchlorid auf 220°, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird das Reaktionsprodukt gereinigt; das auf diese Weise erhaltene Paranitrobenzoylparanitrodiphenylamin stellt Nadeln von gelber Farbe vor.

Die übrigen Nitroderivate des Benzoyldiphenylamins mit einer, zwei oder drei Nitrogruppen, von denen eine am Benzoylrest sitzt, erhält man aus den Nitrobenzoylchloriden auf analoge Weise.

2. Man trägt 10 Thle. Metanitrobenzoyldiphenylamin unter sehr guter Kühlung in ein Gemisch von 100 Thln. Schwefelsäure und 6 Thln. Salpetersäure von 1,48 spec. Gew. Nach vierstündigem Stehen giesst man die Masse in 1500 Thle. Wasser und filtrirt die Lösung von dem ausgeschiedenen Produkt. Durch Umkrystallisiren des letzteren aus Alkohol erhält man zwei Trinitroverbindungen, von denen die eine in schwefelgelben, glänzenden Prismen, die andere in braunrothen Nädelchen krystallisirt.

Aus dem Para- oder Orthonitrobenzoyldiphenylamin erhält man die Dinitroverbindungen auf dieselbe Art und Weise.

3. Man trägt 10 Thle. Paranitrobenzoyldiphenylamin, welches fein gepulvert ist, in 5 Thle. Nitrobenzol ein und giebt zu dem Gemenge allmählich $2^1/_2$ Thle. Salpetersäure von 1,52 spec. Gew. Man sorgt, dass während der Operation die Temperatur 30° nicht überschreitet. Nach einstündigem Stehen destillirt man mit Wasserdampf das Nitrobenzol von dem gebildeten Paranitrobenzoylparanitrodiphenylamin ab.

4. Man erwärmt ein Gemisch von 32 Thln. Zinnchlorür, auf $SnCl_2$ bezogen, und 45 Thln. mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Salzsäure auf 50° C. und trägt in die Lösung 10 Thle. des gepulverten Paranitrobenzoylparanitrodiphenylamins allmählich unter Vermeidung zu grosser Temperaturerhöhung ein. Nach beendeter Einwirkung scheidet man das Zinn durch Zink aus und filtrirt die Lösung. Beim Erkalten scheidet sich ein Theil der Chlorzinkverbindung des salzsauren Paramidobenzoylparamidodiphenylamins in derben Krystallen aus, welche sich an der Luft roth färben. Es ist jedoch durchaus nicht erforderlich, das Salz für sich abzuscheiden, sondern man verfährt praktischer so, dass man die ganze Lösung eindampft und das überschüssige Chlorzink als Kondensationsmittel benutzt. Statt mit Zinnchlorür kann man auch mit Zinn, Zink oder Eisen, Schwefelammonium etc. reduciren, jedoch nicht mit Schwefelnatrium.

Die Amidoverbindungen aus den übrigen Nitroverbindungen erhält man auf analoge Weise.

5. Kondensation der Nitroderivate des Benzoyldiphenylamins zu Nitroderivaten des Phenylakridins.

Man erhitzt 10 Thle. Paranitrobenzoylparanitrodiphenylamin mit 20 Thln. Chlorzink und 3 Thln. Aluminiumchlorid zwölf Stunden lang in einem Autoklaven auf 250 bis 270°. Alsdann zieht man die Schmelze mit salzsäurehaltigem Wasser aus, löst den Rückstand in koncentrirter Schwefelsäure und scheidet das Dinitrophenylakridin durch Wasserzusatz ab. Man erhält es so in braunen Flocken; es besitzt keine basischen Eigenschaften.

Die anderen Nitroverbindungen werden auf dieselbe Weise zu Nitrophenylakridinen kondensirt und tritt bei keiner dieser Kondensationen ein bemerkenswerther Unterschied auf.

6. Darstellung der Nitroakridine aus Benzoësäure oder den Nitrobenzoësäuren und Diphenylamin, Paranitrodiphenylamin oder den beiden Dinitrodiphenylaminen.

10 Thle. Benzoësäure und 5,2 Thle. Dinitrodiphenylamin werden mit 30 Thln. Chlorzink und 2 Thln. Chloraluminium in einem Autoklaven zwölf Stunden lang auf 270° erhitzt.

Die Schmelze wird mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen, der Rückstand in Schwefelsäure von 66° gelöst und die Lösung in viel Wasser gegossen. Das sich in braunen Flocken ausscheidende Phenyldinitroakridin besitzt ebenfalls keine basischen Eigenschaften mehr.

Nach ganz analogem Verfahren werden die übrigen Nitroverbindungen des Akridins aus Benzoësäure oder den Nitrobenzoësäuren und Diphenylamin, Nitrodiphenylamin und den beiden Dinitrodiphenylaminen erhalten.

7. Darstellung von Phenyl-mono- und -binitroakridin.

10 Thle. Phenylakridin werden in 150 Thln. Schwefelsäure von 66° B. gelöst. Zu der Lösung giebt man ein Gemisch von 5 Thln. Schwefelsäure und 2,5 Thln. Salpetersäure von 1,52 spec. Gew. allmählich unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung. Nach fünfstündigem Stehen giesst man die Lösung in viel Wasser und erhält so das Phenylmononitroakridin in hellgelben Flocken. Das Phenyldinitroakridin erhält man, wenn man die doppelte Menge Salpetersäure anwendet und die Lösung nach fünfstündigem Stehen noch eine Stunde auf 60° erwärmt.

8. Darstellung der Farbstoffe durch Kondensation der Amidoderivate des Benzoyldiphenylamins.

10 Thle. Benzoylparamidodiphenylamin werden mit 20 Thln. Chlorzink zwölf Stunden auf 270° erhitzt. Die Schmelze färbt sich tief braungelb. Man zieht das Chlorzink mit Wasser aus, behandelt den Rückstand mit heisser, verdünnter Salzsäure und filtrirt von dem ungelöst bleibenden Harz ab. Das Filtrat wird mit Natronlauge versetzt, bis eine schwache Trübung eintritt, alsdann versetzt man die tiefgelbe Flüssigkeit mit einer geringen Menge essigsauren Natrons und filtrirt von dem in braungelben Flocken gefällten Harz ab. Die Farbstofflösung wird jetzt mit Chlorzink und Kochsalz gefällt. Man erhält braungelbe Flocken, die bald krystallinische Struktur annehmen. Durch wiederholtes Lösen und Fällen wird der Farbstoff gereinigt. Man erhält ihn als bräunlichgelbes Pulver; er färbt Wolle und Seide prachtvoll rein gelb.

Nach demselben Verfahren werden die übrigen Amidoderivate kondensirt.

9. Darstellung der Farbstoffe durch Reduktion der Nitroderivate des Phenylakridins.

10 Thle. Paranitrophenylparanitroakridin werden mit 100 Thln. alkoholischem Schwefelwasserstoffschwefelammonium vier Stunden lang in einem Autoklaven auf 110° erhitzt, alsdann destillirt man das Schwefelammonium und den Alkohol ab, nimmt den Rückstand in verdünnter Salzsäure auf, filtrirt und leitet durch die Lösung eine Stunde lang einen kräftigen Luftstrom. Das Filtrat wird mit Kalk neutralisirt und mit 3 Thln. Natronsalpeter und so viel Kochsalz versetzt, dass der Farbstoff gefällt wird.

Die Fällung wird durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt und in verdünnte Natronlauge eingetragen. Die dadurch erhaltene freie Farbbase löst man in verdünnter Salzsäure und fällt die neutralisirte Lösung mit Kochsalz. Man erhält schliesslich den Farbstoff als gelbes Pulver; er färbt glänzend goldgelb.

Statt des Schwefelammoniums kann man auch beliebige andere alkalische oder saure Reduktionsmittel anwenden.

Die übrigen Farbstoffe entstehen aus den Nitroderivaten des Phenylakridins nach analogen Verfahren.

$$\textbf{Phosphin: } C_{19}H_{16}N_4O_3 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]N[1]\\ |\\ [2]C[2]\end{matrix}\right\}C_6H_3[4]NH_2.HNO_3.$$
$$\begin{matrix}[1]\\ C_6H_4[4]NH_2\end{matrix}$$

Das technische Präparat, welches aus den Mutterlaugen der Fuchsindarstellung nach dem Arsensäureverfahren oder Nitrobenzolverfahren isolirt wird, und welches auch unter den Namen Chrysanilin, Ledergelb, Philadelphiagelb etc. in den Handel kommt, ist das Nitrat des Diamidophenylakridins, gemengt mit den Nitraten homologer Basen.

Genauer untersucht sind besonders die Basen von der Zusammensetzung $C_{18}H_{15}N_3$ (p-Chrysanilin) und $C_{20}H_{17}N_3$ (Chrysanilin). Nach Girard, de Laire und Chapoteaud[1]) sollte mit letzterem eine Base von der Formel $C_{21}H_{21}N_3$ (Chrysotoluidin) identisch oder isomer (?) sein, welche durch Oxydation von p-Toluidin entsteht. p-Chrysanilin: $C_{19}H_{15}N_3$, wurde von O. Fischer und G. Körner aus roher Phosphinbase durch Extraktion mit Benzol isolirt. Es krystallisirt aus Benzol mit 1 Mol. Krystallbenzol in goldgelben, sternförmig gruppirten Blättchen oder Nadeln; die benzolfreie Base wird aus verdünntem Alkohol in langen, goldgelben Nadeln erhalten. Sie destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Beim Erhitzen mit 3 bis 4 Thln. koncentrirter Salzsäure auf 180° geht sie nach W. Claus[2]) glatt in Salmiak und p-Chrysophenol: $C_{19}H_{13}N_2O$, über, welches aus verdünntem Alkohol in kleinen gelbrothen Nadeln krystallisirt und sich sowohl mit Säuren als auch mit Alkalien zu Salzen verbindet. Essigsäureanhydrid[3]) führt das p-Chrysanilin in Diacetyl-

[1]) Ch. Girard et G. de Laire, Traité des dérivés de la houille (Paris, G. Masson, 1873), p. 515. — [2]) Ber. (1884) 17, 203. — [3]) Ber. (1884) 17, 433.

p-chrysanilin: $C_{19}H_{13}N_3(C_2H_3O)_2$, über, welches mit Säuren sich zu einsäurigen Salzen vereinigt. Das salzsaure Diacetyl-p-chrysanilin: $C_{19}H_{13}N_3(C_2H_3O)_2.HCl$, ist in heissem Wasser leicht löslich, schwerer löslich in verdünnter Salzsäure. Das salpetersaure Diacetyl-p-chrysanilin: $C_{19}H_{13}N_3(C_2H_3O)_2.HNO_3$, ist in kaltem Wasser schwer löslich. Durch Kochen der aus p-Chrysanilin erhaltenen Diazoverbindung mit Alkohol entsteht Phenylakridin.

Chrysanilin: $C_{20}H_{17}N_3$.

Das Chrysanilin wird neben p-Chrysanilin aus den Mutterlaugen der Fuchsindarstellung mit Hülfe von Salpetersäure isolirt. Zu diesem Zweck löst man die aus den genannten Mutterlaugen mit Alkalien abgeschiedenen harzigen Substanzen in verdünnter Salpetersäure auf und überlässt die Lösung der Krystallisation, welche gewöhnlich erst nach längerem Stehen eintritt. Die auskrystallisirenden Nitrate werden durch Umkrystallisiren gereinigt. Die Base wird aus den Salzen durch vorsichtiges Ausfällen bei mässiger Temperatur abgeschieden, abfiltrirt und vorsichtig getrocknet. Anderenfalls tritt leicht Verharzung ein.

Die Base bildet ein amorphes Pulver von der Farbe des chromsauren Bleies, welches wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether oder Benzol ist. Sie bildet mit Säuren zwei Reihen von Salzen, von denen die Nitrate: $C_{20}H_{17}N_3.HNO_3$ u. $C_{20}H_{17}N_3.2HNO_3$, sich durch ihre Schwerlöslichkeit auszeichnen. Das Phosphin dient besonders zum Färben von Leder.

Benzoflavine.

Die allgemeine Herstellungsmethode dieser von Rudolph entdeckten Farbstoffklasse ist folgende.

Zunächst wird Benzaldehyd mit m-Phenylendiamin zu Tetraamidotriphenylmethan: $C_6H_5.CH\begin{cases}C_6H_3\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}\\C_6H_3\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}\end{cases}$, kondensirt. Letzteres wird mit Salzsäure erhitzt, wobei unter Abspaltung von Ammoniak Diamidohydrophenylakridin: $C_6H_5.CH\begin{cases}C_6H_3\begin{cases}NH_2\\ \\ \end{cases}\\ \quad\quad NH\\C_6H_3\begin{cases} \\ NH_2\end{cases}\end{cases}$, die Leukobase des Benzoflavins, entsteht. Hieraus wird das Benzoflavin durch Oxydation dargestellt:

(Tetra-amidotriphenylmethan) (Diamidohydrophenylakridin)

(Benzoflavin)

Das Verfahren zur Darstellung des Benzoflavins und seiner Homologen ist durch die im Nachstehenden aufgeführten Patente geschützt.

P. R. Nr. 43714 vom 28. Juli 1887. — K. Oehler in Offenbach a. M. — Verfahren zur Darstellung gelber basischer Farbstoffe der Phenylakridingruppe, genannt „Benzoflavine".

Wenn man auf ein Gemisch von einem Molekül eines aromatischen Metadiamins und einem Molekül seines salzsauren oder schwefelsauren Salzes ein Molekül Benzaldehyd einwirken lässt, so erhält man Tetraamidosubstitutionsprodukte des Triphenylmethans, resp. seiner Homologen.

Der Process verläuft in der Weise, dass sich zunächst aus einem Molekül der Base und einem Molekül des Aldehyds eine dem Benzylidenanilin ($C_6H_5N{=}CHC_6H_5$) entsprechende Verbindung bildet, welche sich dann mit dem Salze jener Base zu einem Triphenylmethanderivat vereinigt.

Diese neuen Tetraamine gehen unter dem Einflusse Ammoniak abspaltender Mittel in Hydrodiamidophenylakridine über, aus welchen durch Oxydation Diamidophenylakridine gebildet werden. Diese Akridinabkömmlinge, die ich Benzoflavine nenne, sind rein gelbe Farbstoffe und eignen sich vorzüglich zum Färben von mit Tannin gebeizter Baumwolle.

I. Darstellung des Monobenzylidenmetatoluylendiamins.

12 kg Metatoluylendiamin werden mit Wasser angerieben und mit 10,6 kg Benzaldehyd versetzt. Die Masse erwärmt sich und scheidet die neue Verbindung als halbflüssiges Harz ab, das nach und nach ganz hart wird. Dasselbe wird gepulvert, ausgewaschen und getrocknet.

II. Darstellung des Tetraamidoditolylphenylmethans.

75 kg Monobenzylidenmetatoluylendiamin und 85 kg schwefelsaures Metatoluylendiamin werden mit 500 kg Wasser so lange auf 60 bis 70° er-

wärmt, bis Alles in Lösung gegangen ist. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, filtrirt und die gebildete Leukobase mit Alkalien gefällt.

Anstatt zunächst das Monobenzylidenmetatoluylendiamin abzuscheiden und dann mit einem Salze des Metadiamins zu kondensiren, kann man auch die Darstellung der Tetraamidobasen in einer Operation vornehmen. Es kann dies auf verschiedene Art ausgeführt werden, wofür nachfolgend zwei Beispiele:

a) 48 kg schwefelsaures Metatoluylendiamin werden mit 20 kg 40 procentiger Natronlauge und 30 Liter Wasser zusammengerieben; zu dem entstandenen Brei fügt man 10,6 kg Benzaldehyd in 24 kg Alkohol von 95° T. und erwärmt so lange auf 60°, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Nach dem Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser wird die gebildete Base mit Soda oder Natronlauge ausgefällt, ausgewaschen, gepresst und getrocknet.

b) 61 kg Metatoluylendiamin und 98 kg seines salzsauren Salzes werden in 200 kg Alkohol gelöst und mit 53 kg Benzaldehyd versetzt. Nachdem die Masse einige Zeit im Wasserbade auf 70 bis 80° erhitzt worden ist, beginnt die Ausscheidung des in Alkohol sehr schwer löslichen salzsauren Salzes der Tetraamidobase. Sobald diese Ausscheidung aufgehört hat, lässt man die breiartig erstarrte Masse erkalten und filtrirt. Das auf dem Filter gesammelte, mit Alkohol gewaschene salzsaure Salz der neuen Base ist bei Anwendung reiner Materialien vollkommen rein und zur weiteren Verarbeitung geeignet. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel ($C_{21}H_{24}N_4 . 2HCl$).

III. Darstellung des Hydrodiamidodimethylphenylakridins.

1 kg des salzsauren Tetraamidoditolylphenylmethans wird mit 5 kg einer 15 procentigen Salzsäure in einem Druckkessel mehrere Stunden auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten besteht der Kesselinhalt aus einem festen Kuchen feiner, röthlich gefärbter Nadeln des salzsauren Hydrodiamidodimethylphenylakridins, welches ohne Weiteres zur Farbstoffdarstellung verwandt werden kann.

Die Zusammensetzung der Hydrobase wird durch die Formel $C_{21}H_{21}N_3$ ausgedrückt. Die Salzsäure lässt sich hierbei durch Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorzink etc. ersetzen.

IV. Darstellung des Farbstoffs.

Das Hydrodiamidodimethylphenylakridin wird bereits durch den Sauerstoff der Luft in das Diamidodimethylphenylakridin übergeführt, so dass bei dem Versuche, die Salze der Hydrobase umzukrystallisiren, stets Farbstoffbildung eintritt. Wenn es nun auch gelingt, mittelst Durchleiten von Luft durch die Lösungen der Hydrobase Farbstoff darzustellen, so kommt man doch rascher zum Ziele, wenn man gelinde wirkende Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, anwendet. Man verfährt in der Weise, dass man eine verdünnte, salzsaure und Chlorzink enthaltende Lösung von 100 kg Hydrobase mit 350 kg einer 30 procentigen Eisenchloridlösung in der Kälte versetzt; der Farbstoff scheidet sich sofort als gelber, voluminöser Niederschlag ab, den man abfiltrirt, presst und trocknet. Die Farbstoffbase besitzt die der Formel $C_{21}H_{19}N_3$ entsprechende Zusammensetzung.

An Stelle des Metatoluylendiamins lässt sich zum Zwecke der Darstellung eines Benzoflavins auch Metaphenylendiamin verwenden. Das Verfahren ist in diesen Fällen dasselbe, wie es oben beschrieben worden ist.

Die Benzoflavine lösen sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser; aus ihren wässerigen Lösungen werden sie durch verdünnte Salzsäure gefällt.

Koncentrirte Schwefelsäure liefert mit den Farbstoffen gelbliche Lösungen von starker, grüner Fluorescenz. Besonders charakteristisch für die Benzoflavine ist die sehr intensiv gelbgrüne Fluorescenz ihrer alkoholischen Lösungen, die durch Zusatz von verdünnten Säuren verschwindet.

Die Farbstoffbasen sind farblose Körper, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Monobenzylidenverbindungen des Metaphenylendiamins und des Metatoluylendiamins durch Einwirkung von 1 Mol. Benzaldehyd auf 1 Mol. der genannten Basen.

2. Verfahren zur Darstellung von Tetraamidoderivaten des Triphenylmethans und seiner Homologen durch Einwirkung von Benzaldehyd auf ein Gemisch eines Moleküls der in 1. genannten Metadiamine mit einem Molekül eines Salzes dieser Basen.

3. Verfahren zur Darstellung von Hydrodiamidophenylakridinen aus den unter 2. aufgeführten Tetraamidoderivaten des Triphenylmethans und seiner Homologen durch Ammoniak abspaltende Mittel; als solche können verwendet werden: Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, salzsaures Anilin, ferner Metallchloride, wie Chlorzink.

4. Verfahren zur Darstellung von gelben basischen Farbstoffen, genannt Benzoflavine, durch Oxydation der unter 3. aufgeführten Hydrodiamidophenylakridine zu Diamidophenylakridinen mit Luftsauerstoff oder anderen Oxydationsmitteln, wie z. B. Eisenchlorid.

D. R.-P. Nr. 43720 vom 27. Oktober 1887; erster Zusatz zu Nr. 43714. — K. Oehler in Offenbach a. M. — Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung gelber basischer Farbstoffe der Phenylakridingruppe, genannt „Benzoflavine".

Ich habe gefunden, dass Benzaldehyd auch auf die neutralen Salze der aromatischen Metadiamine unter Bildung des entsprechenden Salzes des Tetraamidotriphenylmethans oder eines seiner Homologen einwirkt.

Zum Beispiel: Ein Gemisch von 100 kg schwefelsauren Metatoluylendiamins mit 200 kg 50procentigem Alkohol und 25 kg Benzaldehyd wird einige Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Im Verlauf der Operation löst sich das Salz des Metatoluylendiamins nach und nach auf, und es scheidet sich schwefelsaures Tetraamidoditolylphenylmethan als sandiges Krystallpulver ab. Letzteres Salz hat die Zusammensetzung $C_{21}H_{24}N_4(H_2SO_4)$ und kann direkt, wie es in Folgendem angegeben ist, für die Darstellung des Hydrodiamidodimethylphenylakridins benutzt werden.

100 kg schwefelsaures Tetraamidoditolylphenylmethan werden in 360 kg einer 16,5 procentigen Salzsäure gelöst und mehrere Stunden im Druckkessel auf 160° erhitzt. Weitere Verarbeitung der gebildeten Hydrobase, wie im Hauptpatente unter 4. angegeben.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Tetraamidoderivaten des Triphenylmethans und seiner Homologen durch Einwirkung von Benzaldehyd auf die neutralen Salze der im Hauptpatente im Anspruch 1. aufgezählten aromatischen Metadiamine.

D. R.-P. Nr. 45294 vom 20. December 1887; zweiter Zusatz zum Patent Nr. 43714. — K. Oehler in Offenbach a. M. — Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung gelber basischer Farbstoffe der Phenylakridingruppe, genannt „Benzoflavine“.

Ersetzt man in dem im Hauptpatent und ersten Zusatzpatent Nr. 43720 beschriebenen Verfahren zur Darstellung des Monobenzylidenmetatoluylendiamins, resp. des Tetraamidoditolylphenylmethans den Benzaldehyd durch seine Substitutionsprodukte, wie Toluylaldehyd oder Nitrobenzaldehyd, so erhält man die entsprechenden substituirten Zwischenprodukte, von denen aus man zu substituirten Benzoflavinen gelangen kann.

Die im Haupt- und Zusatzpatent beschriebenen verschiedenartigen Verfahren zur Darstellung der Tetraamidobasen können in gleicher Weise bei Verwendung von Toluylaldehyd oder Nitrobenzaldehyd benutzt werden.

I. Darstellung von Methylbenzoflavin aus Toluylaldehyd und Metatoluylendiamin.

1. Darstellung von Tetraamidotritolylmethan. Diese Base kann man aus dem Einwirkungsprodukte von 1 Mol. Toluylaldehyd auf 1 Mol. Metatoluylendiamin genau in derselben Weise wie das Tetraamidoditolylphenylmethan gewinnen; es ist indessen zweckmässig, die Herstellung dieser Base in einer Operation vorzunehmen.

Beispiel: 12 kg Toluylaldehyd werden mit 31,6 kg des einfach salzsauren Metatoluylendiamins (vergl. Berliner Berichte 1878, S. 1759) in alkoholischer Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit wird der Alkohol abdestillirt; der Rückstand wird mit Wasser verdünnt, filtrirt und mit Alkali im Ueberschuss versetzt. Die abgeschiedene Base wird filtrirt, mit Wasser ausgewaschen, gepresst und getrocknet. Die Base ist in reinem Zustande weiss, gewöhnlich jedoch grau gefärbt; sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol.

Ersetzt man in dem im ersten Zusatzpatente beschriebenen Verfahren den Benzaldehyd durch die äquivalente Menge Toluylaldehyd, so erhält man das schwefelsaure Tetraamidotritolylmethan, als schwach grau gefärbtes Krystallpulver.

2. Darstellung von Hydrodiamidodimethylakridin. Die Abspaltung von Ammoniak aus Tetraamidotritolylmethan vollzieht sich beim Erhitzen der Base mit dem sechsfachen Gewichte einer 16 procentigen Salzsäure im Druckkessel auf 160°. Das beim Erkalten ausgeschiedene Salz der Hydrobase wird in viel Wasser heiss gelöst und zur

3. Darstellung von Methylbenzoflavin mit Eisenchlorid bei Gegenwart von Chlorzink oxydirt; man verbraucht auf 1 kg Tetraamidobase 2,5 bis 5 kg einer 20 procentigen Eisenchloridlösung.

Die charakteristischen Eigenschaften des Benzoflavins wiederholen sich beim Methylbenzoflavin; dieser Farbstoff bildet ein gelbrothes Pulver, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol; die alkoholische Lösung zeigt die bekannte gelbgrüne Fluorescenz. Die wässerige Lösung wird durch

Zinkstaub und Salzsäure entfärbt. Alkalien fällen aus der wässerigen Lösung des Farbstoffs die Base in gelblichen Flocken.

II. Darstellung von Amidobenzoflavinen aus den isomeren Nitrobenzaldehyden und Metatoluylendiamin.

Da das Arbeitsverfahren bei der Darstellung der drei Amidobenzoflavine gleich ist, einerlei ob man vom Ortho-, Meta- oder Paranitrobenzaldehyd ausgeht, so möge als Beispiel die Darstellung des Paraamidobenzoflavins beschrieben werden.

1. Darstellung des Paranitrotetraamidoditolylphenylmethans. Auch in diesem Falle kann man zunächst das einfache Kondensationsprodukt aus einem Molekül des Aldehyds mit einem Molekül Metatoluylendiamin, das Paranitrobenzylidenmetatoluylendiamin darstellen und dasselbe dann auf ein Molekül eines Salzes des Metatoluylendiamins einwirken lassen, zweckmässiger verfährt man jedoch so, dass man beide Operationen vereinigt und folgendermaassen arbeitet:

Eine Mischung von 21,5 kg Paranitrobenzaldehyd mit 34,7 kg Metatoluylendiamin, 28 kg Salzsäure von 22,5° B. und 100 kg 96procentigem Alkohol wird einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das nach dem Erkalten auskrystallisirte salzsaure Salz der Nitroleukobase wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Aus seiner wässerigen Lösung fällen Alkalien die Nitroleukobase als gelblichweisse Flocken, schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Zur Darstellung des Nitrotetraamidoditolylphenylmethans wendet man unter Anderem auch das Verfahren des ersten Zusatzpatentes an, indem man den Benzaldehyd durch die äquivalente Menge Paranitrobenzaldehyd ersetzt. Das schwefelsaure Salz, welches nach diesem Verfahren erhalten wird, bildet ein blassröthlichgelbes Krystallpulver.

2. Darstellung des Pentaamidoditolylphenylmethans. Lässt man reducirende Mittel nach bekannten Methoden auf die Paranitroleukobase einwirken, so entsteht das Pentaamidoditolylphenylmethan. Z. B. 26,5 kg der salzsauren Nitroleukobase werden nach und nach in eine erwärmte Mischung von 45 kg Zinnchlorür mit 120 kg Salzsäure von 22,5° B. eingetragen. Nach beendeter Reduktion wird die entstandene Lösung mit viel Wasser verdünnt, mit Schwefelwasserstoff bis zur Entfernung des Zinns behandelt und filtrirt; aus dem Filtrat wird die Base durch Alkalien in krystallinischem Zustande gefällt, sie ist farblos und in kochendem Wasser ziemlich löslich; in den wässerigen Lösungen ihrer Salze wird durch Eisenchlorid, besonders leicht beim Erwärmen, eine bräunlichrothe Färbung hervorgerufen.

3. Darstellung des Hydrotriamidodimethylphenylakridins. 10 kg Pentaamidoditolylphenylmethan werden mit 60 kg einer 16 procentigen Salzsäure im Druckkessel einige Stunden auf 160° erhitzt; nach dem Erkalten hat sich das gebildete Hydrotriamidodimethylphenylakridin fast vollständig ausgeschieden; es wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. So gewonnen bildet es ein orangefarbenes, krystallinisches Pulver, aus dessen wässeriger Lösung die freie Base durch Alkalien in gelblichweissen Flocken gefällt wird.

4. Darstellung des Paraamidobenzoflavins. In eine mit viel Wasser verdünnte und mit Chlorzink versetzte Lösung von 30 kg der Hydrobase in 30 kg Salzsäure von 22,5° B. lässt man 150 kg einer 20procentigen Eisenchloridlösung langsam einlaufen. Der Farbstoff fällt sofort aus; er wird abfiltrirt, mit einer ganz verdünnten Kochsalzlösung ausgewaschen, gepresst und getrocknet. In seinen Eigenschaften gleicht er ganz den übrigen Benzoflavinen.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von substituirten Monobenzylidenverbindungen des Metatoluylendiamins, indem man in dem im Hauptpatente beschriebenen Verfahren den Benzaldehyd ersetzt durch Toluylaldehyd oder Meta- resp. Paranitrobenzaldehyd.

2. Verfahren zur Darstellung von substituirten Tetraamidoderivaten des Ditolylphenylmethans, indem man in dem im Hauptpatente beschriebenen Verfahren den Benzaldehyd ersetzt durch die im Patentanspruch 1 genannten Aldehyde.

3. Verfahren zur Darstellung der im zweiten Patentanspruch erwähnten Tetraamidobasen, darin bestehend, dass in dem im ersten Zusatzpatente beschriebenen Verfahren der Benzaldehyd durch die im Patentanspruch 1 aufgezählten Aldehyde ersetzt wird.

4. Verfahren zur Darstellung von Pentaamidoderivaten des Ditolylphenylmethans durch Reduktion der nach Patentanspruch 2 und 3 dargestellten Nitroderivate des Tetraamidoditolylphenylmethans.

5. Verfahren zur Darstellung von substituirten Hydrodiamidophenylakridinen aus den unter Patentanspruch 2 und 4 aufgeführten Amidoderivaten des Di- und Tritolylphenylmethans nach der im Patentanspruch 3 des Hauptpatentes beschriebenen Methode.

6. Verfahren zur Darstellung von substituirten Benzoflavinen durch Oxydation der nach vorstehendem Patentanspruch 5 dargestellten substituirten Hydrodiamidophenylakridine nach der im Patentanspruch 5 des Hauptpatentes beschriebenen Methode.

D. R.-P. Nr. 45298 vom 22. Januar 1888; dritter Zusatz zum Patent Nr. 43714. — K. Oehler in Offenbach a. M. — Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung gelber basischer Farbstoffe der Phenylakridingruppe, genannt „Benzoflavine“.

Darstellung eines Mononitrotetraamidoditolylphenylmethans.

Wenn man 10 kg Tetraamidoditolylphenylmethansulfat, welches nach dem in dem ersten Zusatz zum Hauptpatent Nr. 43714 beschriebenen Verfahren dargestellt ist, in der fünffachen Menge Schwefelsäure von 66° B. auflöst und bei 5 bis 15° C. mit 4,6 kg Nitrirsäure (d. i. eine Mischung von 2 Thln. Schwefelsäure 66° B. und 1 Thl. Salpetersäure 44° B.) versetzt, so wird die besagte Leukobase in ein Mononitrosubstitutionsprodukt übergeführt. Aus der mit Wasser verdünnten Reaktionsmasse fällt man die Nitroleukobase durch Sodalösung und reinigt sie durch Auflösen in verdünnten Säuren, Filtriren der Lösung und Fällen der letzteren mit Alkalien. Auch das schwefelsaure Salz der Nitroleukobase, welches in verdünntem Alkohol schwer löslich ist, kann man zu ihrer Reindarstellung benutzen.

Das nitrirte Tetraamidoditolylphenylmethan bildet ein orangefarbenes Pulver, sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Chloroform; in Benzol

ist es weniger schwer, in Eisessig leicht löslich. Sehr wahrscheinlich ist diese Nitroleukobase mit derjenigen identisch, die durch Kondensation von Paranitrobenzaldehyd mit Metatoluylendiamin entsteht. Durch Reduktion wird sie in ein Pentaamidoditolylphenylmethan übergeführt, aus dem durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 140 bis 160° ein Hydrotriamidodimethylphenylakridin gebildet wird. Letzteres liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid ein Amidobenzoflavin, welches genau so färbt, wie das Paraamidobenzoflavin.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines Mononitrotetraamidoditolylphenylmethans durch Nitrirung des Tetraamidoditolylphenylmethans des zum Hauptpatent gehörigen ersten Zusatzpatentes Nr. 43720.

Dreiundvierzigstes Kapitel.

Indigogruppe. — Natürlicher und künstlicher Indigo. — Indigblau und dessen Derivate.

12. Indigogruppe.

Von den Farbstoffen dieser Klasse kommen für die technische Verwendung im Wesentlichen nur das Indigblau und dessen Sulfosäuren in Betracht.

Das Indigblau (Indigotin) bildet den blau färbenden Bestandtheil des Indigos und macht von letzterem gewöhnlich die Hauptmenge aus.

Geschichte. Der Indigo [französisch und englisch: indigo, spanisch: añil, von dem indischen Worte nîla [1]), blau] und somit das Indigblau gehört zu den am längsten bekannten organischen Substanzen. Seit Jahrtausenden wird er in Indien zum Blaufärben von Zeugen und Garnen dargestellt und wahrscheinlich seit den ältesten Zeiten, wie heute, aus Indigoferaarten. Auch in Aegypten wurde er seit langer Zeit angewendet, denn man findet zuweilen Mumien mit blauen Banden umwickelt, deren Farbe alle Eigenschaften des Indigos besitzt [2]). Er war auch den alten Griechen und Römern wohl bekannt und wurde vor anderen aus Indien stammenden Farbstoffen vorzugsweise als *ἰνδικον*, resp. indicum bezeichnet.

Von den Schriftstellern der Alten sprach sich besonders Cajus Plinius Secundus näher über den Indigo aus. Derselbe schreibt im 35. Buche seiner Naturgeschichte [3]), welches von der Malerei und den Farben handelt, wie folgt:

„Zum blauen Grunde eignet sich am besten der Indigo. Derselbe kommt aus Indien und setzt sich dort als ein Schlamm an den Schaum der Rohrstengel; zerrieben sieht er schwarz aus, aber aufgelöst zeigt er eine wunderbare Mischung von Purpur und Blau.

---

[1]) Bei Rhazes (850 bis 932 n. Chr.) finden sich die Worte nil alias indicum. — [2]) Thomson, Ann. (1849) **69**, 139. — [3]) Uebersetzt von G. C. Wittstein (Leipzig, Gressner und Schramm, 1882) **6**, 127.

Eine andere Art desselben findet man in den Purpurfärbereien in den Kesseln obenauf schwimmend, und dieses ist der Schaum des Purpurs. Man verfälscht diese Farbe auf die Weise, dass man Taubenmist mit echtem Indigo oder selinuische sowie Ringkreide mit Waid färbt. Man prüft den Indigo auf Kohlen; der reine brennt darauf mit schöner Purpurflamme, und der aufsteigende Rauch verbreitet einen Seegeruch, daher auch einige glauben, man sammle ihn von Klippen im Meere. Das Pfund kostet zwanzig Denare. Seine arzneilichen Kräfte sind, Frost und Fiberanfälle zu stillen und Geschwüre zu trocknen."

In alter Zeit diente der Indigo sowohl zum Färben von Zeugen als auch in der Malerei und Medicin. Merkwürdigerweise wurde er lange von einigen für ein Mineral gehalten und führte in Europa in der That den Namen des indianischen Steins.

In einem Privileg, betreffend die Bergwerke im Fürstenthum Halberstadt und der Grafschaft Reinstein vom 23. December 1704, ist der Indigo sogar unter die Metalle gerechnet und den Gewerken darauf zu bauen verstattet worden [1]).

Ausgebreiteter wurde der Gebrauch des Indigos als Farbstoff in Europa seit dem Anfange des 16. Jahrhunderts, als man anfing, ihn auf dem Seewege aus Ostindien zu beziehen. Mit der Einführung des Indigos wurde die Anwendung des in Europa damals in ausgedehnter Weise angebauten Waids immer mehr und mehr zurückgedrängt.

Die Waidkultur wurde in Europa und namentlich in Frankreich und Deutschland schon seit dem 9. Jahrhundert betrieben. Der Waid (*Isatis tinctoria*) lieferte eine schöne und dauerhafte blaue Farbe (ebenfalls Indigblau), welche unter dem Namen des persischen Blaus berühmt war und grossen Absatz nach der Levante fand. Der Waidbau wurde namentlich in Thüringen in ausgedehntem Maassstabe betrieben und war für diesen Landstrich im 16. und 17. Jahrhundert die hauptsächlichste Einnahmequelle. Die Felder um Erfurt, Gotha, Langensalza, Weimar und Arnstadt zeigten fast nichts als Waid, und noch in den ersten Jahren des 17. Jahrhunderts waren es mehr als 300 Dörfer, welche sich mit der Waidkultur beschäftigten und dadurch jährlich circa eine Million Mark nach Thüringen zogen [2]). Durch die Einführung des Indigos wurde der

[1]) Die Kunst des Indigobereiters von Herrn von Beauvais Raseau; Leipzig und Königsberg bei Johann Jacob Kanter 1771, S. 4, Anm. a. — [2]) Vgl. Gemeinnützige Spaziergänge auf alle Tage im Jahre für Eltern, Hofmeister, Jugendlehrer und Erzieher zur Beförderung der anschauenden Erkenntnisse, besonders auf dem Gebiete der Natur und Gewerbe, der Haus- und Landwirthschaft von Ch. C. Andree und J. M. Bechstein, Braunschweig (1791) 3, 871.

Waid nach und nach, trotz energischer Maassregeln der Regierungen, welche die Anwendung des Indigos als einer „fressenden Teufelsfarbe“ (1577) in Deutschland gesetzlich verboten [1]), verdrängt. Auch spätere Bemühungen des Kaisers Joseph [2]) und Napoleon's I. [3]), den Waidbau in Oesterreich und Frankreich wieder zu heben, waren ohne Erfolg.

Bezeichnend ist folgendes Citat aus Becher's (gest. 1682) „Närrischer Weissheit“ (Kap. 30): „Man ist heutigen Tages sehr hoch in der Färberey kommen. Küffler hat die Scharlach-Farbe erfunden aus Cotscheniglie: mir ist eine Art Cotscheniglie gewiesen worden, so aus der Uckraine kommt. Die Färber-Röthe ist auch zu unsererer Zeit erst in Gang kommen, hingegen, weil wir unsere Manufakturen nicht achten noch unser Vaterland ins Auffnehmen zu bringen gedencken, sondern vielmehr, die solches thun wollen, daran verhindern, so gehen unsere Manufakturen auch mehr hinter sich als vor sich, so geben wir das Gold an die Holländer vor die Lumpen-Farbe, den Indigo, und lassen hingegen den Wayd-Bau in Thüringen zu Grunde gehen.“

Letzteres ist nun aber trotz der Anstrengungen der Regierungen geschehen, da der Waid auf die Dauer nicht mit dem Indigo konkurriren konnte. Waid wird zwar heute noch immer angebaut, aber doch nur in beschränktem Maasse; auch dient er nicht zum Färben, sondern wird dem Indigo bei einer besonderen Art von Küpenfärberei zugesetzt, um Gährung und somit Reduktion des Indigos hervorzurufen.

Was nun die Produktion des natürlichen Indigos anbetrifft, so hat dieselbe seit den Jahren der ersten Einfuhr nach Europa immer mehr zugenommen. Er wird noch immer wesentlich in Indien gewonnen; jedoch auch andere Gegenden, in denen die Indigopflanzen (Indigoferaarten) gedeihen, wie Manilla, Centralamerika, China etc., treiben Indigokultur, verwenden aber den gewonnenen Farbstoff meist nur für eigenen Bedarf.

Die jährliche Produktion an natürlichem Indigo beträgt heute der Schätzung nach in:

Bengalen	4 000 000 kg	=	40	Mill.	Mark
Madras	1 100 000 „	=	8	„	„
Manilla, Java, Bombay	1 000 000 „	=	10	„	„
Centralamerika	1 125 000 „	=	12	„	„
China und anderen Ländern . . .	1 000 000 „	=	10	„	„
Im Ganzen . . .	8 225 000 kg	=	80	Mill.	Mark.

[1]) Höfer, Histoire de la chimie 2, 107. — [2]) Keess, Fabrik- und Gewerbewesen, Wien (1824) 1, 179. — [3]) Decret vom 25. März 1811.

Die Höhe der Exporte an Indigo in den Jahren 1870—1889 aus Indien nach den verschiedenen Kulturländern geht aus der folgenden Tabelle [1]) hervor:

Saison	1. Deutschland, Oesterreich, Holland	2. England	3. Frankreich, Schweiz, Italien	4. Russland	5. Amerika	6. Arabien, Levante etc.	7. Total
	Kisten	Kisten	Kisten	Kisten	Kisten	Kisten	Kisten
1870—71	4 770	10 700	1 540	3 170	2 530	1 780	24 600
1871—72	5 800	7 500	4 700	4 050	1 650	750	24 500
1872—73	11 551	8 450	6 715	1 970	842	2 013	33 000
1873—74	7 300	10 300	4 015	2 650	2 000	1 454	29 000
1874—75	6 400	6 700	3 100	2 400	900	700	21 500
1875—76	5 900	13 800	6 700	2 500	1 500	1 600	32 000
1876—77	6 500	9 000	4 650	1 950	2 500	1 150	26 000
1877—78	6 200	10 000	11 950	2 100	4 000	3 300	37 550
1878—79	5 000	8 500	6 000	2 400	4 300	1 750	27 950
1879—80	4 150	3 200	3 130	1 850	4 600	610	18 100
1880—81	6 650	13 350	6 200	3 050	2 900	1 850	34 000
1881—82	8 550	7 500	6 200	3 150	6 000	1 500	32 900
1882—83	10 000	8 600	5 750	1 650	9 800	1 750	38 000
1883—84	11 500	10 750	6 450	2 800	7 350	950	40 000
1884—85	12 500	9 200	5 400	2 100	8 800	1 000	39 000
1885—86	8 700	5 600	4 250	2 550	6 550	500	28 150
1886—87	8 505	7 434	5 011	1 463	9 936	1 268	33 617
1887—88	9 900	6 300	6 000	2 600	7 500	700	83 000
1888—89	10 836	6 085	3 965	2 815	9 263	648	33 612

[1]) Dieselbe verdanke ich der Freundlichkeit der bekannten Indigofirma S. Schönlank Söhne in Berlin.

In neuerer Zeit ist es, wie sich aus den unten beschriebenen Verfahren ergiebt, auch gelungen, das Indigblau künstlich aus Bestandtheilen des Steinkohlentheers darzustellen und hat man dieses auch in beschränktem Maasse fabrikatorisch ausgeführt.

Was die wissenschaftlichen Arbeiten, welche zu diesen Erfindungen geführt haben, anbetrifft, so ist zunächst zu erwähnen, dass die ersten Untersuchungen über die Farbstoffe von Erdmann[1]), Dumas[2]), Laurent[3]), Liebig[4]) und Fritzsche[5]) herrühren. Die procentische Zusammensetzung des Indigblaus wurde von W. Crum[6]) festgestellt.

Weitere Kenntnisse über Zersetzungen und Synthesen des Indigblaus verdanken wir besonders den Untersuchungen von Adolf Baeyer. Derselbe erhielt zunächst mit Knop[7]) durch Reduktion des aus Indigo dargestellten Isatins: Dioxindol, Oxindol und schliesslich Indol. Der Zusammenhang der genannten Substanzen liess sich durch folgende Formeln veranschaulichen:

Indigblau	C_8H_5NO,
Isatin	$C_8H_5NO_2$,
Dioxyindol	$C_8H_7NO_2$,
Oxindol	C_8H_7NO,
Indol	C_8H_7N.

Das Indol betrachtete Baeyer als die Mustersubstanz des Isatins und, als es ihm[8]) im Jahre 1868 gelang, das Indol direkt aus Indigblau darzustellen, auch als die Muttersubstanz des Farbstoffs. Er gab dem Indigblau und dem daraus entstehenden Indigweiss folgende Formeln:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4C_2HN \\ C_6H_4C_2HN \end{matrix}\right\} O\,O \qquad \left.\begin{matrix} C_6H_4C_2HNOH \\ C_6H_4C_2HNH \end{matrix}\right\} O_2;$$

(Indigblau) (Indigweiss)

von Strecker[9]) wurde für das Indigblau damals folgende Formel aufgestellt:

$$NH\left\langle\begin{matrix} CO \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\rangle C = C\left\langle\begin{matrix} CO \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\rangle NH.$$

Da bei der Zersetzung von Eiweiss mit Kali oder bei der Verdauung desselben (nach Bopp und Kühne) Indol[10]) entsteht, und Indigblau öfters

---

[1]) J. pr. Chem. (1840) 19, 321; (1841) 22, 257; (1841) 24, 1. — [2]) J. pr. Ch. (1837) 10, 222; (1841) 24, 193. — [3]) J. pr. Ch. (1842) 25, 430. — [4]) Ann. (1848) 44, 290. — [5]) Ann. 44, 290. — [6]) Phil. Ann. 5, 81. — [7]) Ann. (1866) 140, 1, 295. — [8]) Ber. (1868) 1, 17. — [9]) Jahresb. f. 1868, 789, Anm. — [10]) Vergl. Nencki, Ber. (1875) 8, 336.

im Harn auftritt, so schien es wahrscheinlich, dass die Indolgruppe im Eiweiss vorhanden ist und aus letzterem je nach der Art des Fermentes als Indol oder Indigo abgeschieden wird. Baeyer warf hierbei die Frage auf, ob die Bildung des Farbstoffs aus der Indigpflanze vielleicht der Wirkung eines besonderen Indigfermentes auf das Eiweiss der Pflanze zuzuschreiben sei.

Im folgenden Jahre (1869) stellten Baeyer und Emmerling[1]) das Indol durch Schmelzen von roher Nitrozimmtsäure mit Kali und Eisenfeilspähnen dar. Sie sprachen hierbei die Vermuthung aus, dass das Indol nur aus der o-Nitrozimmtsäure (damals Meta-nitrozimmtsäure genannt) gebildet wird. Dem Isatin, Indol und den damit im Zusammenhange stehenden Körpern gaben sie folgende Formeln:

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l} C \\ \| \;\rangle O_2 \\ C \\ | \\ NH \end{array}\right. \qquad C_6H_4\left\{\begin{array}{l} C-OH \\ \| \\ C-OH \\ | \\ N-OH \end{array}\right. \qquad C_6H_4\left\{\begin{array}{l} C-OH \\ \| \\ C-\quad H \\ | \\ NH \end{array}\right.$$

(Isatin) (Isatinsäure) (Dioxindol)

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l} C-OH \\ \| \\ CH \\ | \\ NH \end{array}\right. \qquad C_6H_4\left\{\begin{array}{l} CH \\ \| \\ CH \\ | \\ NH \end{array}\right.$$

(Oxindol) (Indol)

Hierauf stellte A. Kekulé[2]) für das Isatin und die Isatinsäure folgende Formeln auf, welche dem leichten Uebergang dieser Substanzen in Anthranilsäure (o-Amidobenzoësäure) und Salicylsäure (o-Oxybenzoësäure) Rechnung trugen:

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l} CO.CO_2OH \\ NH_2 \end{array}\right. \qquad C_6H_4\left\{\begin{array}{l} CO.CO \\ NH\!-\!\lrcorner \end{array}\right. .$$

(Isatinsäure) (Isatin)

Danach erschien die Isatinsäure als ein Orthoamidoderivat einer Säure, $C_6H_5.CO.CO_2H$, und das Isatin als das innere Anhydrid derselben.

Diese Auffassung wurde später durch die Untersuchungen von Baeyer und Suida[3]) sowie von Claisen und Shadwell[4]) bestätigt. Dabei ergab sich dann gleichzeitig, dass das Dioxindol und das Oxindol als die inneren Anhydride der Ortho-amidomandelsäure und der Ortho-amidophenylessigsäure aufzufassen seien.

Dem Indol ertheilten im folgenden Jahre (1870) Baeyer und Emmerling[5]) die Formel: $C_6H_4\left\{\begin{array}{l} [1]CH{=}CH \\ [2]NH\!-\!\!-\!\lrcorner \end{array}\right. .$

---

[1]) Ber. (1869) 2, 679. — [2]) Ibid. (1869) 2, 748. — [3]) Ber. (1878) 11, 582, 584, 1228; (1879) 12, 1326. — [4]) Ibid. (1879) 12, 350. — [5]) Ibid. (1870) 3, 517.

Inzwischen hatten dieselben [1]) die Beobachtung gemacht, dass bei der Einwirkung von Dreifachchlorphosphor, Phosphor und Chloracetyl auf Isatin bei 75 bis 80° ein Produkt entsteht, dessen wässerige Lösung beim Stehen an der Luft allmählich Indigblau absetzt. Letzteres bildet sich, wie Baeyer [2]) später (1878) entdeckte, aus Isatin einfacher, wenn man das aus Isatin und Fünffachchlorphosphor entstehende Isatinchlorid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO.CCl\\N=\!\!=\!\!\rfloor\end{matrix}\right.$, mit Reduktionsmitteln behandelt.

Spuren von Indigblau erhielten 1870 Emmerling und Engler [3]) auch bei der Destillation von syrupförmigem Nitroacetophenon mit Zinkstaub und Natronkalk. Sie erklärten das Indigblau für eine Azoverbindung und nahmen an, dass das Indigweiss die derselben entsprechende Hydrazoverbindung ist:

$$\begin{array}{c} N.C_6H_4.CO.CH \\ \| \qquad\qquad\quad \| \\ N.C_6H_4.CO.CH \\ \text{(Indigblau)} \end{array} \qquad \begin{array}{c} NH.C_6H_4.CO.CH \\ | \qquad\qquad\quad \| \\ NH.C_6H_4.CO.CH \\ \text{(Indigweiss)} \end{array}$$

Diese Formeln fanden grossen Anklang und waren eine Zeit lang in fast allen Lehrbüchern der organischen Chemie zu finden.

Einige Jahre später (1875) wurde das Indigblau von M. Nencki [4]) durch Oxydation von Indol mit Ozon erhalten.

Die Molekularformel des Indigblaus: $C_{16}H_{10}N_2O_2$, wurde 1879 durch E. v. Sommeruga [5]) durch Bestimmung der Dampfdichte (gef. 9,45; berech. 9,05) festgestellt.

Obgleich es nun Baeyer auf die oben angegebene Weise gelungen war, aus dem Isatin künstliches Indigblau darzustellen, so war der Weg, der zu dem Isatin und schliesslich zu dem Farbstoff führte, doch zu mühevoll, um eine Aussicht auf eine fabrikmässige Bereitung zu eröffnen. Indem Baeyer jedoch auf seine frühere Entdeckung, die Bildung des Indols aus Nitrozimmtsäure, zurückkam und die letztere als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Indol, Isatin und Indigblau wählte, gelang es ihm, Methoden zu finden, nach welchen man in weniger umständlicher Weise von dem Toluol ausgehend Indigblau darstellen kann. Diese Methoden bilden die Grundlage für eine Reihe von Verfahren, welche durch Patente geschützt wurden, zu deren Ausbeutung sich die Badische Anilin- und Sodafabrik und die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning vereinigten.

---

[1]) Ibid. (1870) **3**, 514. — [2]) Ibid. (1878) **11**, 1296. — [3]) Ibid. (1870) **3**, 885; vergl. ibid. (1876) **9**, 1106, 1422. — [4]) Ibid. (1875) **8**, 727. — [5]) Ann. (1879) **195**, 312.

Die in Deutschland ausgenommenen, noch bestehenden Patente zur Herstellung von Indigoblau und dessen Derivaten sind folgende:

1. Indigblau.

D. R.-P. Nr. 11857 vom 19. März 1880,
D. R.-P. Nr. 11858 vom 21. März 1880 (1. Zusatz zu Nr. 11857),
D. R.-P. Nr. 12601 vom 18. Juni 1880 (2. Zusatz zu Nr. 11857),
D. R.-P. Nr. 14997 vom 6. Febr. 1881 (3. Zusatz zu Nr. 11857),
D. R.-P. Nr. 15516 vom 6. Febr. 1881 (4. Zusatz zu Nr. 11857),
D. R.-P. Nr. 17656 vom 8. Juli 1881 (5. Zusatz zu Nr. 11857),
D. R.-P. Nr. 19266 vom 23. Dcbr. 1881 (6. Zusatz zu Nr. 11857),
D. R.-P. Nr. 19768 vom 24. Febr. 1882,
D. R.-P. Nr. 20255 vom 24. März 1882,
D. R.-P. Nr. 21592 vom 12. Aug. 1882,
D. R.-P. Nr. 23785 vom 13. Jan. 1883.

2. Derivate des Indigblaus.

D. R.-P. Nr. 21683 vom 2. Juli 1882,
D. R.-P. Nr. 25136 vom 2. März 1883 (vergl. I 775),
D. R.-P. Nr. 30329 vom 12. Juni 1883,
D. R.-P. Nr. 32238 vom 28. März 1884 (Zusatz zu Nr. 19768),
D. R.-P. Nr. 33064 vom 6. Mai 1884 (Zusatz zu Nr. 30329).

D. R.-P. Nr. 11857 vom 19. März 1880. — Adolf Baeyer. — Darstellung von Derivaten der Orthonitrozimmtsäure, den Homologen und Substitutionsprodukten dieser Derivate und Umwandlung derselben in Indigoblau und verwandte Farbstoffe.

Meine Erfindung bezweckt die Darstellung des Indigoblaus und verwandter Farbstoffe aus Derivaten der Orthonitrozimmtsäure.

Dem Indigoblau und seinen Farbstoffderivaten ist eine gewisse Atomgruppirung eigenthümlich, welche sich aus einem Molekül Benzol, einer zwei Kohlenstoffatome enthaltenden Seitenkette und einem zu letzterer in der Orthostellung befindlichen Stickstoffatom aufbaut.

Das Wesen meiner Erfindung besteht nun darin, dass die Atomgruppirung sich in gewissen Derivaten der Orthonitrozimmtsäure aus der Stickstoffgruppe und zwei Kohlenstoffatomen der Seitenkette erzeugen lässt.

Diese Derivate sind vornehmlich:

die Orthonitrophenylpropiolsäure,
die Orthonitrophenyloxyakrylsäure.

Die Orthonitrophenylpropiolsäure geht unter dem Einfluss von alkalischen Reduktionsmitteln leicht und vollständig in Indigoblau über.

Aus Orthonitrophenyloxakrylsäure entsteht schon beim blossen Erhitzen mit oder ohne Lösungsmittel Indigoblau.

Bei der Erzeugung von Indigoblau aus den genannten Substanzen ist es unwesentlich, ob dieselben in isolirtem Zustande zur Verwendung kommen oder erst während des Reduktionslaufes unter den zu ihrer Entstehung und ferneren Umsetzung erforderlichen Bedingungen sich bilden.

Ebenso sind Substitutionen im Benzolkern des Orthonitrozimmtsäurederivates durch Halogene, Nitro- und Methylgruppen von keiner wesentlichen Bedeutung für die Indigosynthese. Derartige Substitutionen werden nicht durch den in der Seitenkette stattfindenden Vorgang berührt, und äussern ihren Einfluss nur auf die Bildung von Farbstoffen, welche durch entsprechende Substitution im Benzolkern dem Indigoblau verwandt sind.

Mein Verfahren verfällt demnach in zwei Theile:

I. Darstellung von Derivaten der Orthonitrozimmtsäure, deren Homologen und Substitutionsprodukten.

II. Darstellung von Indigoblau und verwandten Farbstoffen aus den unter I. genannten Derivaten, Homologen und Substitutionsprodukten der Orthonitrozimmtsäure.

In Nachstehendem beschreibe ich die genannten beiden Haupttheile meiner Erfindung:

I. Darstellung von Derivaten der Orthonitrozimmtsäure, deren Homologen und Substitutionsprodukten.

a) Die für mein gegenwärtiges Verfahren der Indigosynthese in Betracht kommenden Derivate der Orthonitrozimmtsäure sind die folgenden:

1. Orthonitrozimmtsäuredibromid: $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\(C_2H_2Br_2)CO_2H\end{cases}$,
2. Orthonitromonobromzimmtsäure: $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\(C_2HBr)CO_2H\end{cases}$,
3. Orthonitrophenylpropiolsäure: $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\C_2.CO_2H\end{cases}$,
4. Orthonitrophenylbrommilchsäure: $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\(C_2H_3OBr)CO_2H\end{cases}$,
5. Orthonitrophenyloxakrylsäure: $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\(C_2H_2O)CO_2H\end{cases}$

und die Salze und Aether dieser Säuren. Ferner die den obigen Bromprodukten entsprechenden chlorirten Verbindungen.

b) Die Homologen der unter a) genannten Orthonitrozimmtsäurederivate, welche durch Eintritt von Methylgruppen in den Benzolkern derselben gebildet werden.

Diese Homologen treten als Begleiter der entsprechenden Zimmtsäurederivate auf, wenn statt des zur Bildung von Zimmtsäure auf synthetischem Wege erforderlichen reinen Toluols Handelsbenzole verwendet werden, welche neben Toluol auch die höheren Homologen desselben, wie Xylol und Kumol, enthalten.

c) Die im Benzolkern chlorirten, bromirten und nitrirten Substitutionsprodukte vorstehend unter a) und b) genannter Verbindungen.

Dieselben treten als Begleiter der vorgenannten Orthonitrozimmtsäurederivate auf und bilden sich durch Nebenwirkung des bei ihrer Herstellung angewendeten Chlors, Broms und der Salpetersäure.

Die Substitutionsprodukte sind ihrer Konstitution nach die unter a) und b) genannten Derivate und Homologen folgender Säuren:

1. Orthonitrochlorzimmtsäure: $C_6H_3Cl\begin{cases}NO_2\\(C_2H_2)CO_2H\end{cases}$,

2. Orthonitrobromzimmtsäure: $C_6H_3Br\begin{cases}NO_2\\(C_2H_2)CO_2H\end{cases}$,

3. Orthonitronitrozimmtsäure: $C_6H_3NO_2\begin{cases}NO_2\\(C_2H_2)CO_2H\end{cases}$.

Diese Verbindungen können auch direkt durch Einwirkung von Chlor, Brom, oder Salpetersäure auf den Benzolkern der unter a) und b) genannten Derivate und Homologen der Orthonitrozimmtsäure nach bekannten Methoden gebildet werden.

Sämmtliche vorgenannten Derivate der Orthonitrozimmtsäure, deren Homologen und Substitutionsprodukte entstehen durch dieselbe Reihe von bekannten Reaktionen und Darstellungsmethoden aus der Orthonitrozimmtsäure, deren Homologen und Substitutionsprodukten, nach denen die entsprechenden unnitrirten Derivate der Zimmtsäure sich aus der Zimmtsäure darstellen lassen.

Wesentlich ist hierbei nur der Ersatz der Zimmtsäure durch die in der Orthostellung nitrirte Zimmtsäure.

Die genannten Derivate sind auch durch direktes Nitriren der entsprechenden Zimmtsäurederivate darstellbar.

In Nachstehendem beschreibe ich einige specielle Darstellungsmethoden, welche bei der Indigosynthese in Betracht kommen.

Specielle Darstellungsmethoden.

1. Orthonitrozimmtsäuredibromid. Orthonitrozimmtsäure wird in trockenem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur so lange der Einwirkung von gasförmigem oder flüssigem Brom ausgesetzt, bis keine fernere Bromaufnahme mehr stattfindet. Der hierbei stattfindende Vorgang wird durch die Gleichung ausgedrückt:

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\(C_2H_2)CO_2H\end{cases} + 2\,Br = C_6H_4\begin{cases}NO_2\\(C_2H_2Br_2)CO_2H\end{cases}.$$

Orthonitrozimmtsäure + 2 At. Brom = Orthonitrozimmtsäuredibromid

Das so gebildete Orthonitrozimmtsäuredibromid wird durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt.

2. Orthonitromonobromzimmtsäure. Orthonitrozimmtsäuredibromid wird in Alkohol gelöst und die Lösung in der Hitze so lange mit zwei Molekülen alkoholischem Kali behandelt, bis keine weitere Ausscheidung von Bromkalium mehr stattfindet. Aus der mit Wasser verdünnten Lösung wird dann die Orthonitromonobromzimmtsäure durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt.

Es tritt ein Molekül Bromwasserstoff aus nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\(C_2H_2Br_2)CO_2H\end{cases} + 2\,KOH = C_6H_4\begin{cases}NO_2\\(C_2HBr)CO_2K\end{cases} + KBr + H_2O.$$

Orthonitrozimmtsäuredibromid + 2 Mol. Kalihydrat = orthonitromonobromzimmtsaures Kali + Bromkalium + Wasser

3. Orthonitrophenylpropiolsäure. Eine Lösung von Orthonitrozimmtsäuredibromid in Alkohol wird so lange mit der erforderlichen Menge von alkoholischem Kali erwärmt, als noch Abscheidung von Bromkalium stattfindet. Die Lösung wird hierauf mit Wasser verdünnt, und die Orthonitrophenylpropiolsäure nach dem Abdestilliren des Alkohols mit Salzsäure ausgefällt.

Der hierbei stattfindende Vorgang beruht auf einer Abspaltung von zwei Molekülen Bromwasserstoff nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\(C_2H_2Br_2)CO_2H\end{matrix}\right. + 3KOH = C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\C_2CO_2K\end{matrix}\right. + 2KBr + H_2O.$$

Orthonitrozimmtsäure-dibromid + Kalihydrat = orthonitrophenylpropiolsaures Kali + Bromkalium + Wasser

4. Orthonitrophenylchlormilchsäure. Orthonitrozimmtsäure wird in kohlensaurem Natron gelöst, und die Lösung in der Kälte allmählich mit Chlorgas gesättigt, bis dasselbe in bleibendem Ueberschuss auftritt. Die sich hierbei bildende Orthonitrophenylchlormilchsäure wird nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung mit Aether extrahirt und durch Abdestilliren des Lösungsmittels in fester Form abgeschieden.

Der Vorgang beruht auf der Addition von unterchloriger Säure im Entstehungszustande an die Orthonitrozimmtsäure:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\(C_2H_2)CO_2H\end{matrix}\right. + Cl.O.H = C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\(C_2H_3ClO)CO_2H\end{matrix}\right.$$

Orthonitrozimmtsäure + unterchlorige Säure = Orthonitrophenylchlormilchsäure

5. Orthonitrophenyloxakrylsäure. Orthonitrophenylchlormilchsäure wird in Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge von alkoholischem Kali so lange erwärmt, als noch Abscheidung von Chlorkalium stattfindet. Es bildet sich hierbei unter Abspaltung von Chlorwasserstoff Orthonitrophenyloxakrylsäure, welche aus der alkalischen Lösung ausgefällt wird:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\(C_2H_3OCl)CO_2H\end{matrix}\right. + 2KOH = C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\(C_2H_2O)CO_2K\end{matrix}\right. + KCl + H_2O.$$

Orthonitrophenylchlormilchsäure + Kalihydrat = orthonitrophenyloxakrylsaures Kali + Chlorkalium + Wasser

II. Darstellung von Indigblau und verwandten Farbstoffen aus den unter I. genannten Derivaten, Homologen und Substitutionsprodukten der Orthonitrozimmtsäure.

1. Orthonitrophenyloxakrylsäure wird trocken oder bei Gegenwart eines Lösungsmittels, wie Eisessig oder Phenol, langsam auf ca. 100° erhitzt. Unter Gasentwickelung scheidet sich Indigblau in krystallinischem Zustande ab und kann durch Behandeln mit den gewöhnlichen Lösungsmitteln vollends gereinigt werden.

2. Orthonitrozimmtsäuredibromid wird in wässeriger Lösung mit kohlensaurem Natron gekocht. Die Lösung färbt sich gelb und scheidet bei längerem Kochen Indigblau ab.

Statt des kohlensauren Natrons können mit demselben Erfolge auch alkalisch reagirende Oxyde, Karbonate und Salze angewendet werden.

Zusatz von Reduktionsmitteln, wie Trauben- oder Milchzucker, beschleunigt die Farbstoffbildung.

3. Orthonitrophenylpropiolsäure wird in wässeriger Lösung bei Gegenwart von ätzenden oder kohlensauren Alkalien oder alkalischen Erden mit schwachen Reduktionsmitteln, wie Trauben- oder Milchzucker, erwärmt.

Die Lösung färbt sich schnell blau und scheidet nach kurzer Zeit Indigblau in Krystallen ab.

An Stelle der freien und fertig gebildeten Orthonitrophenylpropiolsäure kann man in diesem Verfahren jede Mischung oder Verbindung benutzen, welche die genannte Säure als wesentlichen oder wirksamen Bestandtheil enthält, sowie jede Mischung, in welcher sich dieselbe nach der vorbeschriebenen Entstehungsweise bilden muss.

So wird z. B. Indigblau direkt und ohne Trennung der Zwischenstation gebildet, indem man Orthonitrozimmtsäure zuerst mit Brom, dann mit alkoholischem Kali und schliesslich in der angegebenen Weise mit Traubenzucker oder einer ähnlich wirkenden Substanz behandelt.

Patentansprüche: I. Darstellung nachstehender Derivate der Orthonitrozimmtsäure, deren Homologen und Substitutionsprodukten.

1. Orthonitrozimmtsäuredibromid durch Addition von Brom an Orthonitrozimmtsäure.

2. Orthonitrozimmtsäuredichlorid durch Addition von Chlor an Orthonitrozimmtsäure.

3. Darstellung von Homologen der unter 1. und 2. genannten Dibromide und Dichloride durch Addition von Brom bezw. Chlor an die Homologen der Orthonitrozimmtsäure, welche sich ihrerseits durch Ersatz von Toluol durch dessen Homologe in den bekannten synthetischen Bildungsweisen der Zimmtsäure ableiten.

4. Darstellung von Chlor-, Brom- und Nitrosubstitutionsprodukten der unter 1., 2. und 3. genannten Dibromide und Dichloride durch Addition von Brom bezw. Chlor an die entsprechend substituirten Orthonitrozimmtsäuren, welche ihrerseits durch Nitriren der im Benzolkern chlorirten, bromirten oder nitrirten Zimmtsäuren gebildet werden.

5. Darstellung von Orthonitromonobrom- bezw. -monochlorzimmtsäure, deren Homologen und Substitutionsprodukten durch Entziehung von einem Molekül Brom- bezw. Chlorwasserstoff vermittelst Alkali aus den unter 1. bis 4. genannten Zimmtsäurederivaten.

6. Darstellung von Orthonitrophenylpropiolsäure, deren Homologen und Substitutionsprodukten aus den unter 1. bis 4. genannten Säuren durch vollständige Entziehung von Brom- bezw. Chlorwasserstoff vermittelst fortgesetzter Einwirkung von Alkalien, insbesondere alkoholischem Kali.

7. Darstellung von Orthonitrophenylbrommilchsäure durch Addition von unterbromiger Säure im Entstehungszustande an die Orthonitrozimmtsäure.

8. Darstellung von Orthonitrophenylchlormilchsäure durch Addition von unterchloriger Säure im Entstehungszustande an die Orthonitrozimmtsäure.

9. Darstellung der Homologen der unter 7. und 8. genannten Säuren durch Addition von unterbromiger bezw. unterchloriger Säure im Entstehungszustande an die unter 3. definirten Homologen der Orthonitrozimmtsäure.

10. Darstellung von Chlor-, Brom- und Nitrosubstitutionsprodukten der unter 7., 8. und 9. genannten Säuren durch Addition von unterbromiger bezw. unterchloriger Säure im Entstehungszustande an die unter 4. definirten Chlor-, Brom- und Nitrosubstitutionsprodukte der Orthonitrozimmtsäure.

11. Darstellung von Orthonitrophenyloxakrylsäure, deren Homologen und Substitutionsprodukten aus den unter 7., 8., 9. und 10. genannten Derivaten, Homologen und Substitutionsprodukten der Orthonitrozimmtsäure durch vollständige Entziehung des in denselben enthaltenen Broms bezw. Chlors durch Behandeln mit Alkalien und Abscheiden mit Säuren.

12. Verwendung der Salze und Aether der in Vorstehendem unter 1. bis incl. 11. genannten Säuren in den unter 1. bis 11. beanspruchten Darstellungsmethoden an Stelle der daselbst genannten freien Säuren.

II. Darstellung von Indigblau und verwandten Farbstoffen.

13. Darstellung von Indigblau und verwandten Farbstoffen durch Erhitzen mit oder ohne Lösungsmittel der unter 11. genannten Orthonitrophenyloxakrylsäure, deren Homologen und Substitutionsderivaten.

14. Darstellung von Indigblau und verwandten Farbstoffen aus den unter 1. bis 4. incl. genannten Dibromiden bezw. Dichloriden der Orthonitrozimmtsäure, deren Homologen und Substitutionsderivaten durch Erhitzen derselben mit alkalisch reagirenden Oxyden, Karbonaten und Salzen mit oder ohne Reduktionsmittel.

15. Darstellung von Indigblau und verwandten Farbstoffen aus der unter 6. genannten Orthonitrophenylpropiolsäure, deren Homologen und Substitutionsprodukten durch Erhitzen derselben mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien oder alkalischen Erden und Reduktionsmitteln.

D. R.-P. Nr. 11 858 vom 21. März 1880. 1. Zusatz zu Nr. 11 857. — Adolf Baeyer. — Neuerungen im Verfahren zur Darstellung der Materialien für die Fabrikation des künstlichen Indigos und Verfahren der Erzeugung dieses Farbstoffs direkt auf der Faser.

1. Meine Erfindung bezweckt die Darstellung der Orthonitrozimmtsäure aus Orthonitrobittermandelöl.

In derselben Weise, wie aus Bittermandelöl Zimmtsäure dargestellt werden kann, lässt sich auch nach den bekannten Methoden aus Orthonitrobittermandelöl Orthonitrozimmtsäure herstellen.

2. Meine Erfindung bezweckt die Darstellung des künstlichen Indigos direkt auf der Faser vermittelst der Orthonitrophenylpropiolsäure und der Orthonitrophenyloxyakrylsäure.

a) Dieselben Bedingungen, welche gestatten, künstlichen Indigo aus Orthonitrophenylpropiolsäure zu erzeugen, gestatten auch, diesen Farbstoff aus der genannten Säure oder einem Gemisch oder einer Verbindung, welche diese Säure enthält oder entstehen lässt, direkt auf der Faser zu entwickeln.

Ich nehme z. B. Orthonitrophenylpropiolsäure, ferner Trauben- oder Milchzucker oder ähnlich wirkende Substanzen, mische dieselben mit Soda oder anderen geeigneten Alkalien mit oder ohne Zusatz von Verdickungsmitteln, tränke die Faser damit und erhitze oder dämpfe.

b) In derselben Weise, wie sich das künstliche Indigoblau beim Erhitzen der Orthonitrophenyloxyakrylsäure für sich allein bildet, so entsteht es auch beim Erhitzen dieser Säure auf der Faser.

Patentansprüche: 1. Die Darstellung der Orthonitrozimmtsäure aus Orthonitrobittermandelöl.

2. Anwendung der Orthonitrophenylpropiolsäure zum Färben und Drucken.

3. Anwendung der Orthonitrophenyloxyakrylsäure zum Färben und Drucken.

D. R.-P. Nr. 12601 vom 18. Juni 1880. Zweites Zusatzpatent zu Nr. 11857. — Adolf Baeyer. — Darstellung von künstlichem Indigblau und verwandter Farbstoffe aus Orthonitrozimmtsäure, deren Homologen und Substitutionsprodukten.

o-Nitrozimmtsäure oder deren Homologe und Substitutionsprodukte werden in o-Nitrophenylpropiolsäure, deren Homologe und Substitutionsprodukte verwandelt, letztere werden in koncentrirter Schwefelsäure gelöst und mit Eisenvitriol versetzt oder in einem Gemisch von koncentrirter Schwefelsäure und Eisenvitriol aufgelöst.

Dabei entsteht Indigblau oder dessen Homologe oder Substitutionsprodukte.

o-Nitrozimmtsäure, Salze oder Aether derselben liefern beim Stehen in der Kälte mit Schwefelsäure von 66° oder Erwärmen mit derselben auf 50° einen dem Indigo verwandten blauen Farbstoff.

Patentansprüche: 1. Darstellung von Indigblau und verwandter Farbstoffe durch Behandeln der Orthonitrophenylpropiolsäure, deren Homologe und Substitutionsprodukte mit koncentrirter Schwefelsäure und Eisenvitriol.

2. Darstellung eines Farbstoffs aus der Indigogruppe durch Behandeln von Orthonitrozimmtsäure, ihren Homologen und Substitutionsprodukten mit koncentrirter Schwefelsäure.

D. R.-P. Nr. 14997 vom 6. Februar 1881. Dritter Zusatz zu Nr. 11857. — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. — Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung des künstlichen Indigos und zur Erzeugung dieses Farbstoffs direkt auf der Faser.

Der durch Einwirkung von koncentrirter Schwefelsäure und Eisenvitriol auf Orthonitrophenylpropiolsäure entstehende künstliche Indigo (zweites Zusatzpatent P. R. Nr. 12601, Patentanspruch 1) besteht wesentlich aus einem dem Indigoblau verwandten Farbstoffe. Seine unterscheidenden Merkmale sind: Leichte Löslichkeit in kaltem Anilin; Fähigkeit, mit schwefliger Säure wasserlösliche Verbindungen einzugehen und sich in koncentrirter Schwefelsäure sofort mit blauer Farbe zu lösen.

Der neue Farbstoff bildet sich ferner nicht direkt durch Sauerstoffentziehung aus der Orthonitrophenylpropiolsäure, sondern aus einem im ersten Stadium des Verfahrens entstehenden Umwandlungsprodukte der genannten Säure durch koncentrirte Schwefelsäure.

Statt des Eisenvitriols vermögen zahlreiche andere Agentien das erwähnte Umwandlungsprodukt in den blauen Farbstoff überzuführen, z. B.

Eisen, Zink, Zinn, Blei, Kupfer, Wismuth, Nickel, ferner die niedrigeren Oxydationsstufen und entsprechenden Salze von Eisen, Mangan, Kupfer, Zinn und anderen Metallen, endlich Schwefelmetalle, schwefligsaure und unterschwefligsaure Salze, Schwefelcyankalium, Jod- und Bromkalium.

Zur Darstellung des Farbstoffs und seiner Farbstoffderivate verfahren wir folgendermaassen:

1 kg Orthonitrophenylpropiolsäure wird unter Abkühlung und bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur in der zehn- bis zwanzigfachen Gewichtsmenge Schwefelsäure von ungefähr 1,84 spec. Gew. aufgelöst. Die Lösung nimmt eine tieforangegelbe Farbe an und enthält nach kurzem Stehen keine unveränderte Orthonitrophenylpropiolsäure. Dann werden 5 kg gepulverten Eisenvitriols (oder die entsprechende Menge eines der vorgenannten Ersatzmittel desselben) hinzugesetzt. Die Orangefärbung der Schwefelsäurelösung beginnt sofort in Blau überzugehen, und nach kurzem Stehen ist die Farbenänderung vollständig. Darauf wird die Lösung in viel Wasser eingetragen, und der sich abscheidende blaue Farbstoff filtrirt und ausgewaschen.

Zur Darstellung des vorerwähnten wasserlöslichen Schwefligsäurederivats wird der wie vorstehend erhaltene blaue Farbstoff mit wässeriger, schwefliger Säure oder mit der Auflösung eines alkalischen Bisulfits digerirt. Die entstandene blaue Lösung wird filtrirt und mit Kochsalz niedergeschlagen. Der sich abscheidende blaue Niederschlag wird filtrirt, gepresst und in Teigform oder trockenem Zustande dargestellt. In reinem Wasser ist derselbe leicht löslich und wird beim Erwärmen oder durch Mineralsäuren in schweflige Säure und in einen neuen, in Wasser unlöslichen Farbstoff zerlegt. Dieses neue Farbstoffderivat geht keine wasserlöslichen Verbindungen mit schwefliger Säure ein, lässt sich aber durch die alkalische Reduktionsküpe wieder in den ursprünglichen blauen Farbstoff zurückverwandeln.

Die erwähnten Farbstoffderivate bilden sich auch in Gegenwart der Zeugfaser, z. B. kann man das vorerwähnte Schwefligsäurederivat oder statt dessen eine Mischung des ursprünglichen blauen Farbstoffs mit einem Bisulfit zum Drucken oder Imprägniren der animalischen Faser benutzen und den Farbstoff durch darauf folgendes Dämpfen bezw. durch Säurepassage fixiren.

Patentansprüche: 1. Anwendung von Metallen (Eisen, Zink, Zinn, Blei, Wismuth, Kupfer, Nickel), niedrigeren Oxydationsstufen und Salzen derselben (von Eisen, Mangan, Zinn, Kupfer), Schwefelmetallen, schwefligsauren und unterschwefligsauren Salzen, Schwefelcyankalium, Jod- und Bromkalium als Ersatzmittel des Eisenvitriols zur Ueberführung des aus Orthonitrophenylpropiolsäure und koncentrirter Schwefelsäure entstehenden Umwandlungsproduktes in künstlichen Indigo oder in einen dem Indigoblau verwandten Farbstoff.

2. Darstellung eines wasserlöslichen Schwefligsäurederivats aus dem unter 1. genannten Farbstoff durch Behandlung desselben mit schwefliger Säure oder alkalischen Bisulfiten und Fällen der erhaltenen Lösungen mit Kochsalz oder ähnlichen Fällungsmitteln.

3. Erzeugung eines unlöslichen blauen Indigofarbstoffs in der Faser durch Imprägniren derselben mit dem unter 2. genannten Schwefligsäurederivat und darauf folgende Zersetzung dieses Derivats mittelst Wärme oder Säuren.

D. R.-P. Nr. 15516 vom 6. Februar 1881 ab. Viertes Zusatzpatent zu Nr. 11857. — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. — Neuerungen im Verfahren zur Darstellung des künstlichen Indigos und zur Erzeugung dieses Farbstoffs direkt auf der Faser.

Zu den alkalischen Reduktionsmitteln, welche, ähnlich wie Trauben- oder Milchzucker, die Umwandlung der Orthonitrophenylpropiolsäure bewirken, gehören nach ferneren Erfahrungen die Sulfide, Sulfhydrate, Polysulfide, sulfokarbonsauren und äthersulfokarbonsauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden und insbesondere die alkalischen Xanthogenate.

Genannte Reduktionsmittel wirken bereits in der Kälte und schneller beim Erwärmen in wässeriger oder alkoholischer Lösung. Bei Anwendung der Xanthogenate tritt die Bildung des künstlichen Indigos vornehmlich nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein.

So bewirkt z. B. der Zusatz eines alkalischen Sulfhydrats zu der Lösung eines alkalischen Salzes der Orthonitrophenylpropiolsäure nach kurzer Zeit in der Kälte und sofort beim Erwärmen die Abscheidung eines Niederschlages, der ausser Indigoblau und freiem Schwefel auch noch violette und rothe, in Alkohol lösliche Farbstoffe der Indigogruppe enthält.

Noch energischer ist der Reaktionsverlauf bei der Anwendung eines alkalischen Polysulfids, das in koncentrirter Lösung und bis zum bleibenden Ueberschuss zur koncentrirten Lösung eines alkalischen Orthonitrophenylpropiolats gesetzt, sofort die reichliche Abscheidung von künstlichem Indigo bewirkt.

Bei Anwendung xanthogensaurer Salze verfahren wir folgendermaassen:

1 kg Orthonitrophenylpropiolsäure wird in etwa der halben Gewichtsmenge kalten Wassers vertheilt, darauf 0,5 kg kohlensaures Kali zugesetzt und nach erfolgter Neutralisation mit 1,5 kg xanthogensaurem Kali sorgfältig gemischt. Die entstandene Mischung lässt man bei gewöhnlicher Temperatur eintrocknen. Die Farbstoffbildung schreitet schnell vorwärts und ist beendigt, wenn unveränderte Orthonitrophenylpropiolsäure sich nicht mehr nachweisen lässt. Das dunkelblaue Produkt wird dann mit Wasser gewaschen, filtrirt und getrocknet und kann durch Anwendung geeigneter Lösungsmittel, wie Schwefelkohlenstoff oder Alkohol, weiter gereinigt werden.

Die vorerwähnten Ersatzmittel des Trauben- oder Milchzuckers und vorzugsweise die xanthogensauren Salze gestatten ebenfalls, den künstlichen Indigo direkt auf der Faser zu erzeugen.

Wir nehmen z. B. das wie vorstehend bereitete Gemisch von orthonitrophenylpropiolsaurem Kali und xanthogensaurem Kali, verdünnen dasselbe mit so viel Wasser oder Verdickungsmittel, als dem zu erzielenden Farbenton entspricht, und imprägniren, zeichnen oder bedrucken die Faser mit demselben. Die Mischung muss baldmöglichst verwendet werden, da sie sich beim längeren Aufbewahren zersetzt. Wir können auch die Faser zuerst mit einem der genannten Salze präpariren und dann mit dem anderen Salz imprägniren, zeichnen oder bedrucken. In allen Fällen tritt die Farbstoffbildung nach dem Trocknen bereits in der Kälte und schneller in einem Trockenraume ein.

Patentansprüche: 1. Anwendung der Sulfide, Sulfhydrate, Polysulfide, sulfokarbonsauren und äthersulfokarbonsauren Salze der Alkalien und

alkalischen Erden und insbesondere Anwendung der alkalischen Xanthogenate als Ersatzmittel des Trauben- oder Milchzuckers oder ähnlich wirkender Reduktionsmittel zur Umwandlung der Orthonitrophenylpropiolsäure in künstlichen Indigo.

2. Anwendung der unter 1. genannten Reduktionsmittel der Orthonitrophenylpropiolsäure zur Erzeugung des künstlichen Indigos direkt auf der Faser.

D. R.-P. Nr. 17656 vom 8. Juli 1881. Fünfter Zusatz zu Nr. 11857. — Badische Anilin- und Sodafabrik. — Neuerungen zu dem Verfahren zur Darstellung des künstlichen Indigos.

Diese Erfindung bezweckt die Darstellung von Zwischenprodukten, welche bei dem Uebergange von Orthonitrophenylpropiolsäure in künstlichen Indigo auftreten. Diese Zwischenprodukte lassen sich durch Anwendung der Aether der Orthonitrophenylpropiolsäure isoliren und zur Darstellung von Indigoblau und verwandten Farbstoffen in nachstehend beschriebener Weise verwenden.

1. Die Aether der Orthonitrophenylpropiolsäure lassen sich durch alkalische Reduktionsmittel in Indogensäureäther verwandeln:

$$C_8H_4(NO_2)CO_2(C_2H_5) + 4H = C_8H_6NOCO_2(C_2H_5) + H_2O,$$

(Orthonitrophenylpropiolsäureäthyläther) (Indogensäureäthyläther)

Z. B. Orthonitrophenylpropiolsäureäthyläther wird mit überschüssigem Ammoniumsulfhydrat unter Vermeidung einer zu starken Erwärmung digerirt, bis keine fernere Einwirkung stattfindet. Die Mischung wird angesäuert und filtrirt, dem unlöslichen Rückstande entzieht man durch wiederholte Behandlung mit verdünnten Alkalien den Indogensäureäther, der sich aus den alkalischen Auszügen auf Zusatz von Säure abscheidet.

Der Indogensäureäthyläther krystallisirt in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 120 bis 121°, löst sich unverändert in Alkalien und wird durch Kohlensäure wieder ausgefällt.

Essigsäureanhydrid erzeugt eine bei 138° schmelzende Acetylverbindung, beim Behandeln des Kalium- oder Natriumsalzes mit Jodäthyl entsteht Aethylindogensäureäthyläther vom Schmelzpunkt 98°.

2. Durch Einwirkung von koncentrirter Schwefelsäure auf Orthonitrophenylpropiolsäureäther entsteht der damit isomere Isatogensäureäther.

Zur Darstellung wird 1 Thl. Orthonitrophenylpropiolsäureäther in 10 bis 12 Thle. koncentrirter Schwefelsäure unter Vermeidung von Temperaturerhöhung eingetragen, und die entstandene dunkelrothe Lösung mit Wasser gefällt. Der sich abscheidende Isatogensäureäther kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden.

Isatogensäureäthyläther krystallisirt in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 115°.

3. Durch saure Reduktionsmittel, z. B. Zink und Salzsäure, wird Isatogensäureäther in den sub 1. beschriebenen Indogensäureäther übergeführt.

4. Der nach obigen Methoden 1. und 2. erhaltene Indogensäureäther liefert durch Verseifung mit Säuren und Alkalien Indogensäure:

$$C_8H_6NOCO_2(C_2H_5) + H_2O = C_8H_6NOCO_2H + C_2H_6O.$$

(Indogensäureäther) (Indogensäure)

Zur Darstellung derselben empfiehlt sich die Anwendung koncentrirter kaustischer Alkalien.

Z. B. Indogensäureäther wird in das drei- bis fünffache Gewicht eines bei 160 bis 180° schmelzenden Natronhydrats eingetragen, bis kein ferneres Aufschäumen von Alkoholdämpfen wahrnehmbar ist. Das entstandene Produkt wird unter Abkühlung in überschüssige, verdünnte Schwefelsäure eingetragen und die ausgeschiedene freie Indogensäure filtrirt.

Indogensäure schmilzt bei 122 bis 123° unter starker Gasentwickelung. Im reinen und trockenen Zustande ist dieselbe weiss und färbt sich nur langsam blau. In verdünnter alkalischer Lösung geht sie bei Berührung mit Luft oder bei Einwirkung saurer Oxydationsmittel vollständig in Indigoblau über.

5. Durch Kohlensäureabspaltung entsteht aus Indogensäure Indogen:

$$\underset{\text{(Indogensäure)}}{C_8H_6NOCO_2H} = \underset{\text{(Indogen)}}{C_8H_7NO} + CO_2.$$

Die Kohlensäureabspaltung erfolgt beim Kochen von Indogensäurelösungen oder bei vorsichtigem Schmelzen. Das Indogen scheidet sich hierbei als Oel ab.

Dasselbe ist etwas in heissem Wasser mit gelblichgrüner Fluorescenz löslich und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Die Verbindung zeigt sowohl schwach saure, wie schwach basische Eigenschaften. Behandelt man eine koncentrirte Lösung von Indogen in Kali mit pyroschwefelsaurem Kali, so erhält man eine Lösung des bekannten indoxylschwefelsauren Kalis.

6. Die vorstehend erwähnten Zwischenprodukte, Indogensäureäther, Indogensäure und Indogen, liefern bei Anwendung von verdünnten Säuren und Alkalien unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs oder anderer Oxydationsmittel Indigoblau.

In Gegenwart von koncentrirter Schwefelsäure entstehen die Sulfosäuren des letzteren.

Z. B. bildet eine Auflösung von Indogensäureäther in koncentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen auf 100° die Sulfosäuren des Indigoblaus; aus der mit Wasser verdünnten Lösung lassen sich dieselben auf bekannte Weise abscheiden. Indogensäure oder Indogen gehen in Berührung mit Ammoniak und atmosphärischem Sauerstoff in der Kälte schnell und glatt in Indigo über. Diese Farbstoffbildung lässt sich auch auf der Zeugfaser vornehmen:

$$2\underset{\text{(Indogensäure)}}{(C_8H_6NOCO_2H)} + O_2 = \underset{\text{(Indigoblau)}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + 2H_2O + 2CO_2;$$

ebenso bildet sich Indigoblau durch Zusatz von sauren Oxydationsmitteln, wie Eisen- oder Kupferchlorid, zu den Auflösungen von Indogensäure oder Indogen.

7. Auf Zusatz von Isatin zu Indogenlösung scheidet sich das dem Indigoblau isomere Indirubin ab:

$$\underset{\text{(Indogen)}}{C_8H_7NO} + \underset{\text{(Isatin)}}{C_8H_5NO_2} = \underset{\text{(Indirubin)}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + H_2O.$$

Derselbe Farbstoff bildet sich auch unter Kohlensäureabspaltung beim Zusatz von Isatin zu einer erwärmten Lösung von Indogensäure in wässerigem, kohlensaurem Natron.

Patentansprüche: 1. Darstellung des Indogensäureäthers durch Reduktion des Orthonitrophenylpropiolsäureäthers mit Ammoniumsulfhydrat oder ähnlich wirkenden alkalischen Reduktionsmitteln.

2. Darstellung des Isatogensäureäthers durch Einwirkung koncentrirter Schwefelsäure auf Orthonitrophenylpropiolsäureäther.

3. Darstellung von Indogensäureäther aus Isatogensäureäther durch Behandlung mit sauren Reduktionsmitteln.

4. Darstellung von Indogensäure aus Indogensäureäther durch Verseifung mittelst koncentrirter kaustischer Alkalien bei höherer Temperatur.

5. Darstellung von Indogen aus Indogensäure durch Erwärmen derselben mit oder ohne Lösungsmittel.

6. Darstellung der Indigosulfosäuren durch Einwirkung von koncentrirter Schwefelsäure auf Indogensäureäther.

7. Darstellung von Indigoblau durch Einwirkung von Alkalien bei Luftzutritt auf Indogensäure und Indogen.

8. Darstellung von Indigoblau durch Einwirkung saurer Oxydationsmittel (Eisen- oder Kupferchlorid) auf Indogensäure und Indogen.

9. Darstellung von Indirubin durch Einwirkung von Isatin auf Indogen und Indogensäure.

D. R.-P. Nr. **19266** vom 23. December 1881. Sechstes Zusatzpatent zu Nr. 11857. — Badische Anilin- und Sodafabrik. — Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung des künstlichen Indigos.

Der künstliche Indigo lässt sich auch nach folgendem Verfahren darstellen:

Orthonitrophenylacetylen, welches, wie bekannt, durch Kochen einer wässerigen Lösung der Orthonitrophenylpropiolsäure erhalten werden kann, wird durch Behandlung mit ammoniakalischem Kupferchlorür in die ebenfalls bekannte Kupferoxydulverbindung übergeführt. Diese wird darauf mit einer alkalischen Lösung von Ferricyankalium behandelt, wodurch das Orthodinitrodiphenyldiacetylen: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C\equiv C-C\equiv C\\NO_2 \quad NO_2\end{matrix}\right\}C_6H_4$, erzeugt wird. Durch Behandlung des letzteren mit rauchender Schwefelsäure stellen wir das isomere Diisatogen dar, welches sich durch Reduktionsmittel in Indigblau, durch koncentrirte Schwefelsäure und Eisenvitriol in Indoin überführen lässt.

Zur Darstellung des Indigos auf diesem Wege verfahren wir folgendermaassen:

1 kg Orthonitrophenylacetylen wird durch Behandlung mit einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung in bekannter Weise in die rothe Kupferverbindung verwandelt und diese nach dem Auswaschen und Abpressen im feuchten Zustande in eine Lösung von 2,25 kg Ferricyankalium und 0,38 kg Aetzkali in 6,75 Liter Wasser eingetragen.

Man lässt nun die Masse bei gewöhnlicher Temperatur etwa 24 Stunden stehen, bis die rothe Farbe des Niederschlags verschwunden ist, und extrahirt denselben nach dem Auswaschen und Trocknen mit Chloroform. Aus diesem Lösungsmittel krystallisirt das Dinitrodiphenyldiacetylen in goldgelben Nadeln, welche bei ca. 212° schmelzen.

Das Dinitrodiphenyldiacetylen liefert beim Zusammenbringen mit Eisenvitriol und koncentrirter Schwefelsäure den dem Indigo verwandten Farbstoff Indoin, dessen Darstellung aus Orthonitrophenylpropiolsäure im dritten Zusatzpatent beschrieben ist.

Indigblau erhalten wir dagegen aus dem Dinitrodiphenyldiacetylen durch Ueberführung desselben in das Diisatogen.

Zu diesem Zweck rühren wir das Dinitrodiphenyldiacetylen in fein zertheiltem Zustande mit koncentrirter Schwefelsäure zu einem Brei an und setzen unter Abkühlung so viel rauchende Schwefelsäure in kleinen Portionen hinzu, bis alles gelöst ist.

Die dunkle kirschrothe Flüssigkeit wird nun filtrirt und in kaltes Wasser oder besser in Alkohol gegossen. In ersterem Fall scheidet sich das Diisatogen als dunkelrother amorpher Niederschlag aus, in letzterem in dunkelrothen Nadeln.

Das Diisatogen liefert bei der Behandlung mit koncentrirter Schwefelsäure und Eisenvitriol Indoin, mit verschiedenen anderen Reduktionsmitteln dagegen Indigblau. Schwefelammon und Schwefelalkalien führen diese Substanz schon bei gewöhnlicher Temperatur in Indigo über, ebenso Zinkstaub in Verbindung mit Essigsäure, Ammoniak oder Natronlauge, ferner Traubenzucker in Verbindung mit Alkalien bei gelindem Erwärmen.

Ein zweites Verfahren zur Darstellung des künstlichen Indigos beruht auf der Umwandlung des Isatogens oder des Diisatogens in Verbindungen mit schwefliger Säure.

Zur Darstellung der Schwefligsäureverbindung des Diisatogens kochen wir Orthonitrophenylpropiolsäure mit einer überschüssigen, koncentrirten Lösung von Ammoniumbisulfit, bis die genannte Säure vollständig verschwunden ist, oder wir behandeln Orthonitrophenylacetylen in derselben Weise. Zur Entfernung der schwefligen Säure setzen wir dann noch essigsauren Baryt hinzu, bis die Flüssigkeit nicht mehr getrübt wird, und filtriren ab. Die so erhaltene gelbe Flüssigkeit liefert, mit Reduktionsmitteln, z. B. Zinkstaub und Ammoniak, behandelt, Indigblau.

Zur Darstellung der Schwefligsäureverbindung des Diisatogens kochen wir diese Substanz mit überschüssigem Ammoniumbisulfit und verfahren sonst wie oben. Die auf diesem Wege dargestellte Verbindung liefert ebenfalls bei der Behandlung mit Zinkstaub und Ammoniak oder anderen Reduktionsmitteln Indigblau.

Patentansprüche: 1. Darstellung des Dinitrodiphenyldiacetylens durch Behandlung der Kupferverbindung des Orthonitrophenylacetylens mit Ferricyankalium und einem Alkali.

2. Umwandlung des Dinitrodiphenyldiacetylens in Diisatogen durch rauchende Schwefesäure.

3. Reduktion des Diisatogens zu Indigblau durch Schwefelverbindungen, Zinkstaub oder ähnlich wirkende Reduktionsmittel.

4. Darstellung von Indoin durch Behandlung des Dinitrodiphenyldiacetylens oder des Diisatogens mit koncentrirter Schwefelsäure und Eisenvitriol.

5. Darstellung der Schwefligsäureverbindung des Isatogens durch Behandlung der Orthonitrophenylpropiolsäure oder des Orthonitrophenylacetylens mit Ammoniumbisulfit.

6. Darstellung der Schwefligsäureverbindung des Diisatogens durch Behandlung desselben mit Ammoniumbisulfit.

7. Ueberführung der unter 5. und 6. genannten Verbindungen in Indigblau durch Reduktion derselben mit Zinkstaub oder anderen Reduktionsmitteln.

D. R.-P. Nr. 19768 vom 24. Februar 1882. — Badische Anilin- und Sodafabrik. — Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung des künstlichen Indigos aus dem Orthonitrobenzaldehyd.

Unser Verfahren bezweckt die Darstellung des künstlichen Indigos aus dem Orthonitrobenzaldehyd.

Durch Kondensation dieses Aldehyds mit Brenztraubensäure in Gegenwart nicht alkalischer Kondensationsmittel entsteht Orthonitrocinnamylameisensäure. Durch Einwirkung von Alkalien geht Orthonitrocinnamylameisensäure leicht in Indigblau über.

Bewirkt man daher die Kondensation des Orthonitrobenzaldehyds mit der Brenztraubensäure in Gegenwart von Alkalien, so entsteht direkt Indigblau. In ähnlicher Weise erfolgt die Umwandlung von Orthonitrobenzaldehyd in Indigblau durch Aceton oder Acetaldehyd in Gegenwart von Alkalien.

Die Theorie gestattet ferner die Annahme, dass ganz allgemein gemischte Ketone, welche Methyl in Verbindung mit Karbonyl enthalten, dieselbe charakteristische Reaktion des Orthonitrobenzaldehyds eintreten lassen.

In Nachstehendem erläutern wir unser Verfahren an praktischen Beispielen:

I. Darstellung der Orthonitro-cinnamylameisensäure.

10 Gewichtstheile Orthonitrobenzaldehyd werden in 6 Gewichtstheilen Brenztraubensäure unter gelindem Erwärmen gelöst und nach dem Erkalten auf 10^0 mit Salzsäuregas gesättigt. Nach zwei- bis dreitägigem Stehen wird die krystallinisch erstarrte Masse mit Wasser gewaschen, und, wenn erforderlich, getrocknet und durch Umkrystallisiren aus Benzol vollends gereinigt.

Dieser Vorgang erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_4(NO_2)COH + CH_3{-}CO{-}COOH = C_6H_4(NO_2)CH = CH.CO.COOH + H_2O.$$

(Orthonitrobenzaldehyd) (Brenztraubensäure) (Orthonitrocinnamylameisensäure)

II. Darstellung von Indigblau.

1. Die wie vorstehend erhaltene Orthonitrocinnamylameisensäure wird in eine gesättigte Lösung der doppelten Gewichtsmenge kohlensauren Natrons eingetragen und 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Das reichlich ausgeschiedene Indigblau wird filtrirt und mit Wasser gewaschen.

Dieselbe Umwandlung wird durch verdünnte kaustische Alkalien und alkalische Erden bewirkt. Erwärmen beschleunigt den Eintritt der Reaktion. Durch passende Modifikation dieses Verfahrens lässt sich der künstliche Indigo auch auf der Faser erzeugen.

2. 10 Gewichtstheile Orthonitrobenzaldehyd werden mit 6 Gewichtstheilen Brenztraubensäure gemischt, und allmählich mit einer zweiprocentigen wässerigen Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Nach zwei- bis dreitägigem Stehen wird das ausgeschiedene Indigblau filtrirt und mit Wasser gewaschen.

3. 10 Gewichtstheile Orthonitrobenzaldehyd werden in 15 Gewichtstheilen Aceton gelöst und nach und nach mit einer Lösung von 3 Gewichtstheilen Natronhydrat in 130 Theilen Wasser vermischt. Die schnell und ohne äusseres Erwärmen eintretende Abscheidung von Indigblau ist in zwei bis drei Tagen beendigt.

4. In derselben Weise verläuft die Darstellung des künstlichen Indigos aus dem Orthonitrobenzaldehyd unter Anwendung von Acetaldehyd an Stelle des Acetons, und lässt sich das in den vorstehenden Verfahren 2. und 3. angegebene Natronhydrat durch andere kaustische und kohlensaure Alkalien, sowie durch alkalische Erden ersetzen.

Patentansprüche: 1. Darstellung der Orthonitrocinnamylameisensäure durch Kondensation des Orthonitrobenzaldehyds mit Brenztraubensäure in Gegenwart von Salzsäure.

2. Umwandlung von Orthonitrocinnamylameisensäure in Indigblau durch Einwirkung von kaustischen oder kohlensauren Alkalien oder alkalischen Erden.

3. Darstellung von Indigblau durch Behandlung von Orthonitrobenzaldehyd mit Brenztraubensäure in Gegenwart von kaustischen oder kohlensauren Alkalien oder alkalischen Erden.

4. Darstellung von Indigblau durch Behandlung von Orthonitrobenzaldehyd mit Aceton in Gegenwart von kaustischen oder kohlensauren Alkalien oder alkalischen Erden.

5. Darstellung von Indigblau durch Behandlung von Orthonitrobenzaldehyd mit Acetaldehyd in Gegenwart von kaustischen oder kohlensauren Alkalien oder alkalischen Erden.

D. R.-P. Nr. 20255 vom 24. März 1882. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M. — Verfahren zur Darstellung von künstlichem Indigo.

Das für unseren Zweck zu verwendende Monobenzylidenaceton lässt sich am einfachsten nach der Methode von Schmidt-Claisen (Ber. der deutsch. chem. Ges. 1881, S. 2472) aus Benzaldehyd und Aceton durch sehr verdünnte Natronlauge darstellen. Aus diesem Monobenzylidenaceton gewinnen wir nach der Ueberführung desselben in das Orthonitrosubstitutionsprodukt, durch Behandlung dieser Verbinduug mit Alkalien, eine Substanz, die durch die Einwirkung von Wärme oder von anderen weiter unten beschriebenen Mitteln der Umwandlung in Indigo fähig ist. Die Nitrirung des Monobenzylidenacetons kann nach verschiedenen Methoden ausgeführt werden.

Wir geben als Beispiel folgende Vorschrift:

Ein Theil Monobenzylidenaceton wird mit der fünffachen Menge Schwefelsäure zusammengerieben; in diese Mischung lässt man bei 0 bis 15° die berechnete Menge Salpetersäure vom specif. Gew. 1,46, welche in der doppelten Gewichtsmenge Schwefelsäure aufgelöst ist, langsam einfliessen. Nachdem diese Operation vollendet ist, scheidet man die in der Schwefelsäure gelöst bleibenden Nitroverbindungen durch Eingiessen dieser Lösung in viel Wasser ab, sammelt sie auf einem Filter, wäscht sie mit Wasser sorgfältig aus und löst sie in der ein und ein halbfachen Menge Alkohol. Aus dieser Lösung hat sich nach mehrstündigem Stehen das Paranitromonobenzylidenaceton

fast vollständig ausgeschieden. In der Mutterlauge ist das Orthonitromonobenzylidenaceton enthalten, welches man entweder durch Abdestilliren des Alkohols oder durch Versetzen der Mutterlauge mit dem drei- bis vierfachen Volum Wasser gewinnen kann.

Wird das Orthonitrobenzylidenaceton mit wässeriger oder alkoholischer Natronlauge (beispielsweise ein Theil des Ketons, fünf Theile Alkohol und drei Theile einer zehnprocentigen Natronlauge) in der Kälte einige Zeit in Berührung gelassen, so ist es in eine neue Substanz verwandelt worden, die nach dem Ansäuern der Flüssigkeit derselben durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden kann. Sie liefert beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung, noch leichter durch Zusatz von alkalischen Mitteln, wie Soda oder Aetznatron, zu derselben, in reichlicher Menge Indigo, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol sofort rein ist.

Die substituirten Orthonitrobenzylidenacetone verhalten sich genau wie ihre Muttersubstanz und können zur Darstellung von substituirten Indigos verwandt werden.

Patentanspruch: Darstellung von künstlichem Indigo und dessen Substitutionsprodukten aus dem Monobenzylidenaceton und dessen Substitutionsprodukten durch Herstellung der Orthonitroderivate dieser Ketone und Umwandlung derselben mittelst Alkalien in Verbindungen, welche mit den oben erwähnten Mitteln in Indigo übergeführt werden können.

D. R.-P. Nr. 21592 vom 12. August 1882. — Badische Anilin- und Sodafabrik. — Verfahren zur Darstellung von künstlichem Indigo aus den Orthoamidoderivaten des Acetophenons und des Phenylacetylens.

Zur Darstellung des künstlichen Indigos haben sich bisher ausschliesslich Nitroverbindungen (die Derivate der Orthonitrozimmtsäure und des Orthonitrobenzaldehyds) als geeignete Ausgangsmaterialien erwiesen. Im Gegensatz zu den bisherigen Methoden beruht unser nachstehend beschriebenes Verfahren im Wesentlichen auf der Umwandlung geeigneter Amidoverbindungen, des Orthoamidoacetophenons und des Orthoamidophenylacetylens, in den künstlichen Indigo. Genannte Amidoverbindungen bezw. deren Acetylderivate lassen sich durch gleichzeitige oder successive Behandlung mit Brom und Schwefelsäure in Zwischenprodukte überführen, welche durch Einwirkung von Alkalien und darauf folgende Oxydation sich in Indigoblau umwandeln. Da das Wesen dieser Synthese nicht durch anderweitige Substitution im Benzolkern genannter Amidoverbindungen berührt wird, so können auf diesem Wege Substitutionsprodukte und Homologe des Indigoblaus aus den entsprechenden Derivaten des Amidoacetophenons und des Amidophenylacetylens dargestellt werden.

Specielles Verfahren.

Zu einer koncentrirten Lösung von Acetylorthoamidoacetophenon oder von Acetylorthoamidophenylacetylen in Schwefelkohlenstoff wird eine gleiche Gewichtsmenge trockenen Broms langsam und unter Vermeidung von Erwärmung hinzugefügt. Während der Operation scheidet sich eine krystallinische Bromverbindung ab, deren Menge beim Stehen zunimmt. Dieselbe

wird vom Lösungsmittel getrennt und in die zehn- bis zwanzigfache Gewichtsmenge koncentrirter Schwefelsäure unter Abkühlung und beständigem Umrühren eingetragen. Wenn die nach kurzer Zeit eintretende lebhafte Entwickelung von Bromwasserstoff nachgelassen hat, wird die Lösung mit kaltem Wasser verdünnt und das sich in farblosen Flocken abscheidende Umwandlungsprodukt von der sauren Flüssigkeit getrennt.

Zur Ueberführung dieses Zwischenproduktes in Indigoblau wird dasselbe mit einem geringen und bleibenden Ueberschuss verdünnter Natronlauge bei ungefähr 50 bis 60° so lange digerirt, bis eine klare, tiefgelbe Lösung entstanden ist, aus welcher sodann bei Berührung mit Luft sich reichlich Indigo abscheidet.

Vorstehend beschriebenes Verfahren lässt sich in mehrfacher Weise abändern. Die Bromirung der acetylirten Amidoverbindungen ist z. B. auch ohne Anwendung von Schwefelkohlenstoff oder ähnlicher indifferenter Lösungsmittel in der Weise ausführbar, dass man das fein gepulverte, trockene Acetylderivat so lange in der Kälte einer Bromatmosphäre aussetzt, bis sich dasselbe unter Aufnahme einer ungefähr gleichen Gewichtsmenge in ein tief rothgelbes Pulver umgewandelt hat.

Ferner wirkt auch Salzsäure in einer ähnlichen, aber unvollkommeneren Weise als Schwefelsäure auf die Bromverbindung ein.

Die getrennte Einwirkung des Broms und der Schwefelsäure kann auch zweckmässig zu einer Operation vereinigt werden, indem man die Amidoverbindungen oder deren Acetylderivate in Schwefelsäure löst, dann das Brom langsam zusetzt und im Uebrigen verfährt, wie vorstehend angegeben.

Hinsichtlich der Behandlung des durch Brom und Schwefelsäure bezw. Salzsäure gebildeten Zwischenprodukts mit Alkalien sei schliesslich bemerkt, dass sich die Einwirkung der ätzenden Alkalien bereits in der Kälte bei längerem Stehen vollzieht, und dass auch alkalische Erden und kohlensaure Alkalien in der Wärme die Indigobildung bewirken.

Patentansprüche: 1. Darstellung eines Bromderivats des Orthoamidoacetophenons bezw. des Orthoamidophenylacetylens durch Behandlung genannter Amidoverbindungen bezw. deren Acetylderivate mit trockenem Brom.

2. Umwandlung der unter 1. genannten Bromderivate in ein farbloses Zwischenprodukt mittelst koncentrirter Schwefelsäure bezw. Salzsäure.

3. Ueberführung des unter 2. genannten Zwischenprodukts in künstlichen Indigo durch Behandlung mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien oder alkalischen Erden und darauf folgende Oxydation.

D. R.-P. Nr. 23785 vom 13. Januar 1883 ab. Zusatzpatent zu Nr. 21592 vom 12. August 1882. — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. — Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung des künstlichen Indigos.

Das von Gevekoht (Ber. d. deutsch. chem. Ges. XV, 2084) beschriebene Orthonitroacetophenon wird ebenso, wie es für das Acetophenon bekannt ist, durch Chlor und Brom in Substitutionsprodukte verwandelt, welche das Halogen im Methyl enthalten. Durch geeignete Reduktionsmittel werden diese Produkte in Indigoblau verwandelt.

Specielles Verfahren.

Orthonitroacetophenon wird in der fünffachen Menge Eisessig gelöst und die einem Molekül entsprechende Menge Brom zugegeben. Beim Eingiessen der Lösung in Wasser scheidet sich das Monobromnitroacetophenon als gelbes, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrendes Oel aus.

Dieses Produkt wird in Alkohol gelöst und mit einem Ueberschuss von Schwefelammonium einige Stunden in der Kälte stehen gelassen. Beim Verdampfen der Lösung scheidet sich ein dunkler, flockiger Niederschlag ab, der beim Behandeln mit Alkohol Indigoblau zurücklässt.

Wendet man bei der Bromirung des Orthonitroacetophenons zwei Moleküle Brom an, so entsteht das ebenfalls gut krystallisirende Dibromorthonitroacetophenon, welches unter den oben angegebenen Bedingungen ebenfalls in Indigoblau umgewandelt werden kann.

Die den Bromverbindungen entsprechenden Chlorsubstitutionsprodukte entstehen beim Einleiten von Chlor in die essigsaure Lösung des Orthonitroacetophenons und liefern bei der gleichen Behandlung mit Schwefelammonium ebenfalls Indigoblau.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Mono- bezw. Dibromorthonitroacetophenon durch direkte Einwirkung von einem, bezw. zwei Molekülen Brom auf Orthonitroacetophenon in Gegenwart von Eisessig oder einem ähnlichen indifferenten Lösungsmittel.

2. Verfahren zur Darstellung von Mono- bezw. Dichlororthonitroacetophenon durch Anwendung von Chlor an Stelle des im ersten Patentanspruch genannten Broms.

3. Verfahren zur Darstellung von Indigoblau durch Einwirkung von Schwefelammonium und ähnlich wirkenden Reduktionsmitteln auf die in dem ersten und zweiten Patentanspruch genannten Brom- bezw. Chlornitroacetophenone.

D. R.-P. Nr. 21683 vom 2. Juli 1882. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. — Verfahren zur Herstellung von Orthonitrometamethylbenzaldehyd aus dem Metamethylbenzaldehyd.

Der Toluylaldehyd, nach bekannten Methoden aus Metaxylol darstellbar, verhält sich beim Nitriren wie die Metabrombenzoësäure, d. h. die Nitrogruppe nimmt bei ihrem Eintritt in das Molekül des Aldehyds die Orthostellung zur CHO-Gruppe ein. Der auf diese Weise gebildete Metamethylorthonitrobenzaldehyd kann nach der in dem Patent Nr. 19768 der Badischen Anilin- und Sodafabrik beschriebenen Weise leicht in Metamethylindigo übergeführt werden.

Specielles Verfahren.

12 Thle. Toluylaldehyd werden in der sechsfachen Gewichtsmenge koncentrirter Schwefelsäure unter Abkühlung gelöst. In diese Lösung lässt man ein kaltes Gemisch von 10 Thln. Salpetersäure (1,4 spec. Gew.) mit 20 Thln. koncentrirter Schwefelsäure bei einer Temperatur, die 15° nicht übersteigt, langsam einfliessen. Beim Eingiessen der Reaktionsmasse in Eiswasser

scheidet sich der gebildete Nitroaldehyd als Oel ab. Derselbe kann nach dem Waschen mit Wasser und verdünnter Sodalösung entweder sofort oder nach der Destillation im Wasserdampfstrome zur Darstellung von Methylindigo verwendet werden.

Der Nitroaldehyd, wie wir ihn bisher erhalten haben, ist ölförmig und von gelblicher Farbe, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether und Aceton. Mit Wasserdämpfen ist er flüchtig. Schüttelt man ihn mit einer koncentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron, so entsteht eine Doppelverbindung in glänzenden, farblosen Blättchen.

Als Beispiel für die Darstellung von Methylindigo führen wir folgendes Verfahren an:

Wir lösen 1 Thl. Metamethylorthonitrobenzaldehyd in der doppelten Menge Aceton und versetzen die Lösung mit 25 Thln. einer zweiprocentigen Natronlauge. Der Indigo, dessen Bildung in kurzer Zeit erfolgt, wird auf einem Filter gesammelt und zur Reinigung mit Wasser, später mit Alkohol ausgewaschen.

An Stelle des Acetons können auch Aldehyd und Brenztraubensäure verwendet werden, überhaupt können alle Methoden, die in dem Patent Nr. 19768 der Badischen Anilin- und Sodafabrik für die Umwandlung des Orthonitrobenzaldehyds in Indigo angegeben sind, auch für diejenige des Metamethylorthonitrobenzaldehyds in Metamethylindigo Verwendung finden.

In seinen physikalischen Eigenschaften gleicht der Methylindigo dem natürlichen Indigo sehr; er ist von dunkelblauer Farbe und zeigt nach dem Reiben Kupferglanz; zum Unterschied vom Indigo zeigt er eine bemerkenswerthe Löslichkeit in Alkohol. Salpetersäure löst ihn beim Erwärmen unter Zerstörung mit gelber Farbe.

Patentansprüche: 1. Darstellung von Orthonitrometamethylbenzaldehyd aus Metamethylbenzaldehyd durch Nitriren des Metamethylbenzaldehyds.

2. Ueberführung des nach vorstehendem Verfahren erhaltenen Orthonitrometamethylbenzaldehyds in Metamethylindigo nach den im Patent Nr. 19768 beschriebenen Methoden.

D. R.-P. Nr. 30329 vom 12. Juni 1883. Theilweise abhängig vom Patent Nr. 19768. — Dr. H. Müller in Hersfeld. — Verfahren zur Herstellung von substituirten Benzaldehyden und von substituirtem Indigo.

Chlorirt man Benzaldehyd bei Gegenwart von wasserentziehenden Körpern, z. B. Schwefelsäure, mit oder ohne Jod, so erhält man Metachlorbenzaldehyd.

Dieser Metachlorbenzaldehyd ist eine farblose, bei 206° siedende Flüssigkeit, vom specif. Gew. 1,246 bei 15° C., deren Geruch demjenigen des reinen Benzaldehyds sehr ähnlich ist. Beim Nitriren dieses Metachlorbenzaldehyds mit Salpetersäure, Salpeter und Schwefelsäure entsteht vorzugsweise Metachlororthonitrobenzaldehyd, der aus der Nitrirmischung mit Eiswasser ausfällt und wiederholt aus Alkohol krystallisirt, gelbliche Nadeln bildet, die bei 60° schmelzen. Löst man diesen Metachlororthonitrobenzaldehyd in Aceton, versetzt diese Lösung mit etwas Wasser und dann mit verdünnter Natronlauge, so scheidet die Lösung nach kurzer Zeit Chlorindigo ab.

Der so erhaltene Chlorindigo ist dem reinen Indigo täuschend ähnlich; er ist ein tiefblaues, unter dem Mikroskop krystallinisches Pulver mit kupferrothem Strich, geschmack- und geruchlos, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien), etwas löslich in heissem Chloroform, Anilin und Benzalchlorid. Beim Erhitzen sublimirt er unter theilweiser Zersetzung. Beim Destilliren mit Natronhydrat zerfällt er in Kohlensäure und Chloranilin. Mit koncentrirter Schwefelsäure bildet er eine in Wasser lösliche Sulfosäure, welche Wolle blau färbt. Durch reducirende Körper, wie Eisenvitriol und Alkalien, entsteht aus dem Chlorindigo eine Küpe, die wie die Küpe des gewöhnlichen Indigos verwendet werden kann.

Entzieht man dem Chlorindigo das Chlor durch Wasserstoff im Entstehungszustande, so erhält man Indigo.

Wendet man anstatt des Chlors Brom an, so erhält man die entsprechenden Bromderivate.

Patentansprüche: 1. Darstellung von Chlor- und Brombenzaldehyd durch direktes Chloriren oder Bromiren von Benzaldehyd bei Gegenwart von Schwefelsäure als wasserentziehendem Mittel.

2. Verwandeln dieses Chlor- bezw. Brombenzaldehyds durch Nitriren in Orthonitrochlor- (brom-) benzaldehyd.

3. Ueberführung des nach dem obigen Verfahren dargestellten Orthonitrochlor- (brom-) benzaldehyds nach Methoden, welche nur abhängig vom Patent Nr. 19768 anzuwenden sind, in substituirten Indigo, bezw. in reinen Indigo.

D. R.-P. Nr. 32238 vom 28. März 1884. Zusatzpatent zu Nr. 19768. — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. — Verfahren zur Darstellung von Tetrachlorindigo.

Die Neuerung in dem uns durch D. R.-P. Nr. 19768, Patentanspruch 4, geschützten Verfahren zur Darstellung des künstlichen Indigos aus Orthonitrobenzaldehyd und Aceton in Gegenwart von Alkalien besteht in dem Ersatz des genannten Nitroaldehyds durch ein im Benzolkern substituirtes Dichlorderivat desselben.

Wie bereits in unserem ersten Indigopatent, D. R.-P. Nr. 11857, bemerkt und seitdem hinreichend festgestellt ist, berühren derartige Substitutionen im Benzolkern nicht das eigentliche Wesen der Indigosynthese: Die Einwirkung der geeigneten Seitenkette auf die zu derselben in der Orthostellung befindliche Nitrogruppe. Substitutionen im Benzolkern äussern ihren Einfluss nur in der Bildung entsprechend substituirten Indigoblaus. So führt auch der Ersatz des Orthonitrobenzaldehyds durch den Dichlororthonitrobenzaldehyd in dem vorgenannten Acetonverfahren, ohne wesentliche Abänderung der Arbeitsbedingungen, zu dem Tetrachlorindigo, einen dem Indigoblau äusserst ähnlichen Farbstoff.

Wir verfahren z. B. wie folgt: Das von uns benutzte Dichlorbittermandelöl stellen wir auf bekanntem Wege aus Dichlorbenzylidenchlorid dar (Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. Bd. 150, S. 291; Bd. 152, S. 228).

Zweckmässig wird das aus Dichlortoluol (Siedepunkt 194 bis 200°) durch Behandeln mit Chlor bei ca. 150 bis 170° erhaltene Dichlorbenzylidenchlorid

nach der für die Darstellung des Trichlorbittermandelöls in unserer Patentschrift Nr. 25827 (O. Fischer) angegebenen Methode durch Digeriren mit etwa der vierfachen Gewichtsmenge einer Mischung aus gleichen Theilen Schwefelsäure von 66° B. und rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt bei 40 bis 50° bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung in den Aldehyd übergeführt. Zur ferneren Reinigung wird der aus seiner Bisulfitverbindung durch Destillation mit überschüssiger Sodalösung im Wasserdampfstrome abgeschiedene und nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte Aldehyd scharf gepresst und destillirt.

Nach Entfernung des Wassers beginnt die Destillation bei 230°, die Hauptmenge des Aldehyds geht bei 234° (unkorrigirt) über und besteht aus einem Gemenge isomerer Dichlorbenzaldehyde.

Zur ferneren Verarbeitung bedienen wir uns des gesammten festen Destillationsprodukts. Wir tragen dasselbe bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur nach und nach in die 15fache Gewichtsmenge einer aus 1 Thl. Salpetersäure (1,5 spec. Gew.) und 2 Thln. Schwefelsäure (1,848 spec. Gew.) bestehenden Salpeterschwefelsäure ein. Aus der anfänglich klaren Lösung scheiden sich bei beendigter Nitrirung Krystallflimmer des nitrirten Aldehyds aus.

Die Mischung wird dann durch Eiswasser gefällt und das Nitroprodukt nach gutem Auswaschen und Pressen aus Alkohol umkrystallisirt. Der auf diesem Wege erhaltene Mononitrodichlorbenzaldehyd bildet perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 136 bis 138°.

Zur Ueberführung in das entsprechend substituirte Indigoblau wird derselbe mit Aceton und verdünnter Natronlauge nach der in unserem Hauptpatent unter 3. beschriebenen Methode behandelt. Der auf diesem Wege erhaltene Farbstoff hat die Zusammensetzung eines Tetrachlorindigos und unterscheidet sich vom Indigoblau, dessen wesentlichste Eigenschaften (Sublimirbarkeit, blaue Farbe u. s. w.) er theilt, hauptsächlich durch seine grössere Widerstandsfähigkeit gegen Reduktionsmittel und Schwefelsäure. Sowohl die Bildung einer Reduktionsküpe, als auch die Darstellung des entsprechenden Indigokarmins erfolgt viel schwieriger, als bei dem nicht substituirten Indigo.

Patentanspruch. Abhängig vom Patent Nr. 30329. Verfahren zur Darstellung von Tetrachlorindigo mittelst Ersatzes des im Hauptpatent Nr. 19758, Patentanspruch 4, genannten Orthonitrobenzaldehyds durch dessen Dichlorsubstitutionsprodukt vom Schmelzpunkt 136 bis 138° C.

D. R.-P. Nr. 33064 vom 6. Mai 1884. Zusatz zum Patent Nr. 30329. — Dr. H. Müller in Hersfeld. — Verfahren zur Herstellung von substituirten Benzaldehyden und von substituirtem Indigo.

Beim Nitriren nach bekannten Methoden von Metachlorbenzaldehyd erhält man Metachlororthonitrobenzaldehyd in zwei isomeren Modifikationen. Metabrombenzaldehyd verhält sich ebenso.

Metachlorbenzaldehyd wird durch direktes Chloriren einer Mischung von Benzaldehyd mit wasserentziehenden Mitteln erhalten, z. B. Chlorzink, Chlorcalcium, Bromzink. Ebenso wirken einige wasserfreie Chlormetalle, wie Eisenchlorid, Aluminiumchlorid und Quecksilberchlorid.

Verfahren. Man nimmt 50 bis 60 Thle. Chlorzink (dies Verhältniss ist das günstigste; man kann sonst auch weniger oder mehr Chlorzink nehmen), mischt es gleichmässig mit 100 Thln. Benzaldehyd und leitet in diese Mischung Chlor, bis ihr Gewicht um 32 Thle. zugenommen hat.

Der Eintritt des Chlors in den Benzaldehyd erfolgt um so leichter, je mehr Chlorzink man anwendet, und die bei dieser Reaktion auftretende Erwärmung genügt meistens, um das Chlorzink ganz in Lösung zu bringen, sonst erwärmt man die Mischung gelinde auf dem Wasserbade, bis völlige Lösung eingetreten ist.

Gegenwart von Jod scheint auf den Eintritt von Chlor keinen Einfluss auszuüben.

Hat obige Mischung die nöthige Menge Chlor aufgenommen, dann verdünnt man sie mit Wasser und destillirt den abgeschiedenen Chlorbenzaldehyd mit Wasserdämpfen ab.

Man kann auch den abgeschiedenen Chlorbenzaldehyd vor dem Abdestilliren in einer wässerigen Lösung von Natriumbisulfit auflösen und die filtrirte klare Lösung nach Zusatz genügender Mengen Alkalien (Soda, Aetzkalk etc.) mit Dampf destilliren. Der mit Wasserdämpfen übergegangene Chlorbenzaldehyd wird vom Wasser getrennt und fraktionirt; er destillirt meistens zwischen 200 und 240° C. und lässt sich durch fraktionirte Destillation in 3 Thle. zerlegen.

1. Unveränderter Benzaldehyd; destillirt mit etwas Chlorbenzaldehyd unter 210° über. Diese Fraktion benutzt man zu weiteren Chlorirungen.

2. Metachlorbenzaldehyd; siedet bei 210 bis 213°, ist ein dünnflüssiges Oel von 1,246 spec. Gew., welches dem gewöhnlichen Benzaldehyd ähnlich riecht, und giebt bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Metachlorbenzoësäure, die bei 153° schmilzt.

Beim Nitriren nach bekannten Methoden entstehen daraus zwei isomere Metachlororthonitrobenzaldehyde, die man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol oder Benzin von einander trennen kann. Das Hauptprodukt bildet blonde Nadeln, die bei 78° C. schmelzen. Es ist etwas löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in langen, feinen, fast farblosen Nadeln. Als zweites Produkt tritt in untergeordneter Menge ein Isomeres auf, welches bis jetzt nur als dickes, röthliches Oel erhalten werden konnte.

3. Dichlorbenzaldehyd, der zwischen 240 und 243° siedende Theil, erstarrt beim Erkalten zu einer festen, weissen, krystallinischen Masse, welche beim Nitriren nach bekannten Methoden Dichlororthonitrobenzaldehyd giebt, der aus Benzol in blonden, rhombischen Tafeln krystallisirt, welche bei 134 bis 137° schmelzen und mit Aceton etc. einen Chlorindigo von veilchenblauer Farbe mit sehr schönem Kupferglanz geben. (Patent Nr. 32 238.)

Metabrombenzaldehyd. Bei seiner Darstellung verfährt man, wie bei dem Chlorbenzaldehyd angegeben. In die flüssige Mischung von Chlorzink und Benzaldehyd wird die berechnete Menge Brom (1 Mol.) nach und nach eingetragen und das Gemisch, wenn nöthig, auf dem Wasserbade flüssig erhalten. Unter Entwickelung von Bromwasserstoff beginnt die Reaktion, die man schliesslich auf dem Wasserbade beendigt. Das entweichende Brom kondensirt man in geeigneter Weise.

Die Abscheidung und Reinigung des so entstandenen Metabrombenzaldehyds erfolgt aus dieser Mischung ebenso, wie oben bei dem Metachlorbenzaldehyd angegeben.

Der Metabrombenzaldehyd bildet ein schweres Oel von 1,56 spec. Gew., riecht eigenthümlich blumenartig und siedet bei 233 bis 236° C. Durch diesen hohen Siedepunkt lässt er sich von dem unveränderten Benzaldehyd leicht trennen.

Beim Nitriren bildet er zwei isomere Orthonitrometabrombenzaldehyde. Das Hauptprodukt krystallisirt aus heissem Benzin in weissen Nadeln, die bei 73 bis 74° schmelzen. Er ist in heissem Wasser etwas löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in langen, feinen, farblosen Nadeln.

In unbedeutender Menge wurde daneben noch ein zweites isomeres Produkt, bis jetzt nur als dickes, röthliches Oel, erhalten. Da beide Körper die Indigoreaktion reichlich zeigen, muss man auch in beiden die Nitrogruppe in der Orthostellung annehmen und sie für Isomere ansehen.

Dieser Metabrombenzaldehyd ist offenbar identisch mit dem von Wirth (dessen Dissertation, Stuttgart 1883) im Laboratorium des Prof. Baeyer in München aus Metabromtoluol dargestellten Metabrombenzaldehyd. Wirth bezeichnet seinen Metabrombenzaldehyd zwar als ein farbloses, schwach nach Bittermandelöl riechendes Oel, welches wenig (?) schwerer als Wasser ist und bei 225° siedet. Der daraus erhaltene Orthonitrometabrombenzaldehyd krystallisirte aus Ligroin in langen, fast farblosen Nadeln, die bei 70,5 bis 71° schmolzen. Die Unterschiede der beiden Metabrombenzaldehyde nach diesen Angaben und meinen oben angegebenen im Siedepunkt werden auf Thermometerdifferenzen beruhen; der Schmelzpunkt wird durch kleine Verunreinigungen leicht um einige Grade herabgedrückt und das specifische Gewicht hat Wirth nicht bestimmt.

Die nach obigem Verfahren gewonnenen zwei isomeren Metachlororthonitrobenzaldehyde und ebenso die danach gewonnenen zwei isomeren Metabromorthonitrobenzaldehyde werden nach den Angaben von Baeyer und Drewsen (Ber. 1882, 2856), bezw. nach Patent Nr. 19768 in Aceton und Wasser gelöst und diese Lösung wird mit verdünnter Natronlauge versetzt. Es scheidet sich nach kurzer Zeit Chlor- bezw. Bromindigo aus, der entweder als solcher oder, nach dem Ersetzen des Chlors, bezw. Broms durch Wasserstoff im Entstehungszustande, als reiner Indigo verwendet werden kann.

Obiger Dichlororthonitrobenzaldehyd giebt in gleicher Weise einen substituirten Indigo (Patent Nr. 32238).

Der Chlorindigo und ebenso der Bromindigo sind dem gewöhnlichen Indigo täuschend ähnlich und durch Aussehen von einander vielleicht nicht zu unterscheiden.

Patentansprüche: 1. Darstellung von Metachlorbenzaldehyd, Siedepunkt 210 bis 213°, eines Dichlorbenzaldehyds, Siedepunkt 240 bis 243°, und von Metabrombenzaldehyd, Siedepunkt 233 bis 236° durch direktes Chloriren bezw. Bromiren von Benzaldehyd bei Gegenwart wasserentziehender Mittel, wie Chlorzink, Chlorcalcium, Bromzink und von Metallchloriden, wie Eisenchlorid, Chloraluminium, Quecksilberchlorid.

2. Verwandeln des Metachlorbenzaldehyds und Metabrombenzaldehyds durch Nitriren in je zwei Metachlororthonitrobenzaldehyde (Schmelzpunkt 78° und ölig) und in zwei Metabromorthonitrobenzaldehyde (Schmelzpunkt 73 bis 74° und ölig).

3. Ueberführen der unter 2. aufgeführten Orthonitrochlor- bezw. -brombenzaldehyde in Chlorindigo bezw. Bromindigo nach bekannten Methoden; abhängig vom Patent Nr. 19768.

Wir kehren zu den wissenschaftlichen Arbeiten A. Baeyer's [1]) über die Substanzen der Indigogruppe zurück. Aus diesen Untersuchungen gingen die im Vorstehenden aufgeführten Patente entweder direkt hervor oder wurden durch dieselben veranlasst.

In erster Linie sind dabei die Beobachtungen über die Herstellung des Indigblaus aus o-Nitrozimmtsäure zu erwähnen. Die betreffenden Verfahren sind durch das Patent Nr. 11857 und dessen sechs Zusatzpatente Nr. 11858, 12601, 14997, 15516, 17656 und 19266 geschützt.

Baeyer [2]) machte darauf aufmerksam, dass die o-Nitrozimmtsäure bezüglich ihrer Zusammensetzung eine sehr einfache Beziehung zu dem Indigoblau zeigt:

$$\underset{\text{(Nitrozimmtsäure)}}{2\,C_9H_7NO_4} = 2\,CO_2 + 2\,H_2O + \underset{\text{(Indigblau)}}{C_{16}H_{10}N_2O_2}.$$

Es gelingt auch, aus derselben durch koncentrirte Schwefelsäure einen blauen Körper zu erzeugen, derselbe ist jedoch kein Indigblau.

Dagegen kann man aus der o-Nitrozimmtsäure ziemlich glatt Indigblau darstellen, wenn man sie zunächst in o-Nitrophenylpropiolsäure (vergl. Bd. 1, S. 785) oder in o-Nitrophenyloxyakrylsäure (Bd. 1, S. 780) umwandelt und die letzteren Säuren unter geeigneten Bedingungen reducirt.

Wird die o-Nitrophenylpropiolsäure in alkalischer Lösung gekocht, so bildet sich eine reichliche Menge von Isatin:

$$\underset{\text{(o-Nitrophenylpropiolsäure)}}{C_6H_4\begin{cases}[1]\,C\equiv C.CO.OH\\ [2]\,NO_2\end{cases}} = CO_2 + \underset{\text{(Isatin)}}{C_6H_4\begin{cases}[1]\,CO.CO\\ [2]\,NH-\!\rfloor\end{cases}}.$$

Es findet hierbei ausser einer Abspaltung von Kohlensäure eine Reduktion der Nitrogruppe und Oxydation der kohlenstoffhaltigen Seitenkette statt [3]). Wird hingegen eine Auflösung von o-Nitrophenylpropiolsäure in Alkalien mit Traubenzucker, Milchzucker oder anderen Reduktionsmitteln behandelt, so entsteht [4]) reines Indigblau (Ausbeute 40 Proc. von der Propiolsäure):

$$\underset{\text{(o-Nitrophenylpropiolsäure)}}{2\,C_9H_5(NO_2)O_2} + 2\,H_2 = 2\,CO_2 + \underset{\text{(Indigblau)}}{C_{16}H_{10}N_2O.}$$

---

[1]) Vergl. Ber. (1880) **13**, 2257; (1881) **14**, 1741; (1882) **15**, 50, 57, 775, 2856; (1883) **16**, 2188, 2205; (1884) **17**, 963 ff.; (1885) **18**, 947. — [2]) Ber. (1880) **13**, 2257.

[3]) In analoger Weise wird nach Greiff o-Nitrotoluol durch Brom in Dibromanthranilsäure umgewandelt:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\ NO_2\end{cases} + 4\,Br = C_6H_2Br_2\begin{cases}CO_2H\\ NH_2\end{cases} + 2\,HBr.$$

[4]) D. R.-P. Nr. 11857.

Die o-Nitrophenyloxyakrylsäure liefert schon beim Erwärmen über ihren Schmelzpunkt (110°) oder mit Phenol oder Eisessig Indigblau [1]). Jedoch ist die Ausbeute nur gering. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$2\,C_9H_7NO_5 = 2\,CO_2 + 2\,H_2O + 2\,O + C_{16}H_{10}N_2O_2.$$

Von der o-Nitrophenylpropiolsäure kann man nach Baeyer [2]) noch auf einem anderen Wege zum Indigblau gelangen, indem man dieselbe zunächst durch Kochen mit Wasser in o-Nitrophenylacetylen: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C\equiv CH\\ [2]NO_2\end{matrix}\right.$, verwandelt. Wird die Kupferverbindung dieses Körpers mit einer alkalischen Lösung von Ferricyankalium oxydirt, so entsteht das bei 212° schmelzende o-Dinitrophenylacetylen: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C\equiv C-C\equiv C[1]\\ [2]NO_2 \quad\quad NO_2[2]\end{matrix}\right\}C_6H_4$, welches durch koncentrirte Schwefelsäure in das isomere Diisatogen übergeht. Aus letzterem wird durch Reduktion mit Schwefelammonium Indigblau erhalten.

Von den Verfahren, Indigblau aus o-Nitrozimmtsäure herzustellen, sind nur die durch die Patente Nr. 11857 und 15516 geschützten von technischer Bedeutung geworden. Auf Grund des ersteren wird die gewöhnlich als Propiolsäure bezeichnete o-Nitrophenylpropiolsäure dargestellt. Nach dem Patent Nr. 15516 wird Indigo mittelst o-Nitrophenylpropiolsäure und xanthogensaurer Salze auf der Faser erzeugt.

Zu anderen Synthesen des Indigblaus bedient man sich nach Baeyer und Drewsen [3]) des o-Nitrobenzaldehyds. Wird derselbe mit Aceton, Acetaldehyd oder Brenztraubensäure und Natronlauge behandelt, so erhält man reichliche Mengen von Indigblau. Die dabei eintretenden Reaktionen wurden von Baeyer und Drewsen ausführlicher untersucht.

Bei der Einwirkung von Aceton auf o-Nitrobenzaldehyd in Gegenwart von Alkalien bildet sich zuerst das bei 68 bis 69° schmelzende o-Nitro-β-phenylmilchsäuremethylketon: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH(OH).CH_2.CO.CH_3\\ [2]NO_2\end{matrix}\right.$, woraus bei der weiteren Einwirkung des Alkalis Essigsäure und Indigblau entsteht. Acetaldehyd kondensirt sich mit o-Nitrobenzaldehyd zunächst zu dem Aldehyd der o-Nitrophenylmilchsäure: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH(OH).CH_2.COH\\ [2]NO_2\end{matrix}\right.$;

---

[1]) D. R.-P. Nr. 11857. — [2]) A. Baeyer, Ber. (1882) 15, 50; D. R.-P. Nr. 19266. — [3]) Ber. (1882) 15, 2856; (1883) 16, 2205; D. R.-P. Nr. 19768.

aus Brenztraubensäure und o-Nitrobenzaldehyd entsteht als Zwischenprodukt die o-Nitrocinnamylameisensäure:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CH{=}CH.CO.CO_2H\\ [2]NO_2\end{cases}.$$

Diese Reaktionen wurden auch auf die Substitutionsprodukte des o-Nitrobenzaldehyds übertragen und führten zu den entsprechenden Derivaten des Indigblaus [1]). Eine technische Ausführung haben diese Verfahren bisher noch nicht erlangt.

Ferner kann man nach Baeyer und Bloem [2]) Indigblau herstellen, wenn man von dem o-Amidoacetophenon ausgeht. Zu diesem Zweck wird das letztere zunächst in die Acetylverbindung übergeführt und letztere so bromirt, dass das Brom in die Seitenkette eintritt. Es geschieht dieses, wenn man das Brom trocken oder bei Gegenwart von koncentrirter Schwefelsäure zur Anwendung bringt. Aus dem erhaltenen Bromprodukt entsteht durch Kochen mit Kalilauge Indigo.

In ganz analoger Weise erhielt Gevekoht [3]) Indigblau durch Einwirkung von Schwefelammonium auf das in der Seitenkette bromirte o-Nitroacetophenon.

Technische Bedeutung haben diese Verfahren bisher noch nicht erlangt.

Konstitution des Indigblaus.

Für das Indigblau sind bereits oben folgende Konstitutionsformeln mitgetheilt worden:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4.C_2HN\\ C_6H_4.C_2HN\end{matrix}\right\}OO \text{ (Baeyer)},$$

$$NH\left\langle\begin{matrix}CO\\ C_6H_4\end{matrix}\right\rangle C{=}C\left\langle\begin{matrix}CO\\ C_6H_4\end{matrix}\right\rangle NH \text{ (Strecker)},$$

$$\begin{matrix}N.C_6H_4.CO.CH\\ \Vert \qquad\qquad \Vert\\ N.C_6H_4.CO.CH\end{matrix} \text{ (Emmerling und Engler)}.$$

E. v. Sommaruga [4]) nahm für Indigblau und Indigweiss folgende Konstitution an:

---

1) Vergl. D. R.-P. Nr. 21683 (Methylindigo aus o-Nitro-m-methylbenzaldehyd), D. R.-P. Nr. 30339 (Chlor- und Bromindigo aus m-Chlor-o-nitrobenzaldehyd, resp. m-Brom-o-nitrobenzaldehyd) und D. R.-P. Nr. 32238 (Tetrachlorindigo aus Dichlor-o-nitrobenzaldehyd). — 2) Ber. (1884) **17**, 963; D. R.-P. Nr. 21592. — 3) Ann. **221**, 330; D. R.-P. Nr. 23785. — 4) Ann. (1878) **194**, 107.

$$\begin{array}{lcl} CH{=}N.C_6H_4.C{-}O & & CH{=}N.C_6H_4.C{-}OH \\ \vert \qquad\qquad\quad \Vert \quad \vert & & \vert \qquad\qquad\quad \Vert \quad \vert \\ CH{=}N.C_6H_4.C{-}O & & CH{=}N.C_6H_4.C{-}OH \\ \text{(Indigblau)} & & \text{(Indigweiss)} \end{array}$$

E. Baumann und **F. Tiemann**[1]) hielten das Indigblau für ein Derivat des Diphenyls:

$$\begin{array}{l} C_6H_3\left\{\begin{array}{l} NH{-}\urcorner \\ C{=}CH \\ \vert \\ O \end{array}\right. \\ \vert \qquad\quad > \\ C_6H_3\left\{\begin{array}{l} O \\ \vert \\ C{=}CH \\ NH{-}\lrcorner \end{array}\right. \end{array}$$

(Indigblau)

N. Ljubawin[2]) hat folgende Formeln aufgestellt:

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l} C{=}C{-}NH \\ \diagdown\!\diagup \quad O \\ \;O \quad \diagup\!\diagdown \\ NH{-}C{=}C \end{array}\right\}C_6H_4, \quad C_6H_4\left\{\begin{array}{l} C(OH){=}CH{-}NH \\ \\ NH{-}CH{=}C(OH) \end{array}\right\}C_6H_4.$$

(Indigblau) (Indigweiss)

Baeyer[3]) ertheilte später dem Indigblau und Indigweiss gemäss der Bildung dieser Körper aus Indoxyl und Diisatogen folgende Formeln:

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l} [1]\,C{-\!\!-}O{-}O{-\!\!-}C\,[1] \\ \quad\;\vert >CH{-}CH< \vert \\ [2]\,N \qquad\qquad\quad N\,[2] \end{array}\right\}C_6H_4$$

(Indigblau)

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l} [1]\,C{-}OH \quad OH{-}C\,[1] \\ \quad\;\vert >CH{-}CH< \vert \\ [2]\,N \qquad\qquad\quad N\,[2] \end{array}\right\}C_6H_4.$$

(Indigweiss)

Weitere Untersuchungen Baeyer's machten dann die Konstitution:

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l} [1]\,C{-\!\!-}O{-}O{-\!\!-}C\,[1] \\ \quad \diagdown\!\!\diagdown \qquad\quad \diagup\!\!\diagup \\ [2]\,NH{-}C{-}C{-}NH\,[2] \end{array}\right\}C_6H_4$$

wahrscheinlicher.

Als Resultat der letzten Arbeiten von Baeyer[4]) hat sich folgende Formel für das Indigblau[5]) ergeben:

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l} [1]\,CO \diagdown \qquad\quad \diagup CO\,[1] \\ \qquad\quad >C{=}C< \\ [2]\,NH \diagup \qquad\quad \diagdown NH\,[2] \end{array}\right\}C_6H_4.$$

---

1) Ber. (1879) 12, 1194. — 2) Ibid. (1882) 15, 248, 728. — 3) Ibid. S. 54. — 4) Ber. (1883) 16, 2188. — 5) Ibid. S. 2204.

Dieselbe ergab sich aus folgenden Betrachtungen:

1. Der Indigo enthält die Imidogruppe.

2. Die Kohlenstoffatome sind in ihm nach seiner Entstehung aus dem Diphenyldiacetylen in folgender Weise angeordnet:

$$C_6H_5{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C_6H_5.$$

3. Er entsteht nur aus solchen Verbindungen, bei denen das dem Benzol zunächst stehende Kohlenstoffatom noch mit Sauerstoff beladen ist.

4. Bildung und Eigenschaften machen eine nahe Verwandtschaft mit dem Indirubin und dem Indogenid des Aethylpseudoisatins unzweifelhaft.

5. Letzteres entsteht durch die Verbindung des α-Kohlenstoffatoms eines Pseudoindoxyls mit dem β-Kohlenstoffatom des Pseudoisatins.

Der Indigo muss demnach das α-Indogenid des Pseudoisatins sein, wenn auch die direkte Darstellung desselben aus Indoxyl und Isatin oder Aethylpseudoisatin wegen der Trägheit des in letzterem enthaltenen α-Sauerstoffatoms nicht ausführbar ist.

$$\begin{array}{l} C_6H_4{-}CO \\ | \qquad\quad | \\ NH{-}{-}CH_2 \end{array} + \begin{array}{l} CO{-}N.C_2H_5 \\ | \qquad | \\ CO{-}C_6H_4 \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} C_6H_4{-}CO \quad CO{-}N.C_2H_5 \\ | \qquad\quad | \qquad | \qquad\quad | \\ NH{-}{-}C{=}{=}C{-}{-}C_6H_4 \end{array}$$

(Pseudoindoxyl) (Aethylpseudoisatin) (Indogenid des Aethylpseudoisatins)

$$\begin{array}{l} C_6H_4{-}CO \\ | \qquad\quad | \\ NH{-}{-}CH_2 \end{array} + \begin{array}{l} CO{-}C_6H_4 \\ | \qquad | \\ CO{-}NH \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} C_6H_4{-}CO \quad CO{-}C_6H_4 \\ | \qquad\quad | \qquad | \qquad\quad | \\ NH{-}{-}C{=}{=}C{-}{-}NH \end{array}$$

(Pseudoindoxyl) (Pseudoisatin) (Indigo)

Baeyer betrachtet den Indigo als eine Doppelverbindung der zweiwerthigen Gruppe $C_8H_5NO = \begin{array}{l} C_6H_4{-}CO \\ | \qquad\quad | \\ NH{-}{-}C{=} \end{array}$, welche er Indogen nennt. Als Indogenide bezeichnet er solche Substanzen, welche diese zweiwerthige Gruppe an Stelle eines Sauerstoffatoms in irgend einem Molekül enthalten.

Zur Erläuterung der obigen Bezeichnungen Pseudoisatin und Pseudoindoxyl sei bemerkt, dass nach den Untersuchungen von Baeyer Isatin und Indoxyl sich erst in isomere, labile Verbindungen umwandeln müssen, wenn sie in Glieder der eigentlichen Indigogruppe übergehen. Diese isomeren Pseudoverbindungen sind nur in Verbindungen bekannt; im freien Zustande gehen sie von selbst in die ursprüngliche Form zurück. Ihre Unbeständigkeit ist auf

die Beweglichkeit der Wasserstoffatome zurückzuführen, da eine Ersetzung derselben durch andere Gruppen Stabilität hervorruft.

Diese Verhältnisse werden durch folgende Tabelle erläutert:

Stabile Form	Labile Form
$$\begin{array}{l} C_6H_4-CO \\ \mid \qquad\quad \mid \\ N{=\!=\!=}C.OH \end{array}$$ (Isatin)	$$\begin{array}{l} C_6H_4-CO \\ \mid \qquad\quad \mid \\ NH{-\!-}CO \end{array}$$ (Pseudoisatin)
$$\begin{array}{l} C_6H_4-C.OH \\ \mid \qquad\quad \Vert \\ NH{-\!-}CH \end{array}$$ (Indoxyl)	$$\begin{array}{l} C_6H_4-CO \\ \mid \qquad\quad \mid \\ NH{-\!-}CH_2 \end{array}$$ (Pseudoindoxyl)

Existenzfähige Substitutionsprodukte der labilen Form sind das Aethylpseudoisatin: $\begin{array}{l} C_6H_4{-\!-\!-}CO \\ \mid \qquad\quad\;\; \mid \\ N(C_2H_5)-CO \end{array}$, und das Benzylidenpseudoindoxyl (Indogenid des Bittermandelöls): $\begin{array}{l} C_6H_4-CO \\ \mid \qquad\quad \mid \\ NH{-\!-}C{=}CH.C_6H_5 \end{array}$.

Dem aus Indoxyl und Isatin entstehenden Indirubin giebt Baeyer[1]) die Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_4-CO(OH)C{=}N \\ \mid \qquad\quad \mid \qquad\quad \mid \quad \mid \\ NH{-\!-}C{=\!=\!=}C-C_6H_4 \end{array}$$

Ueber das oben erwähnte Indoxyl und die damit in naher Beziehung stehende Indoxylschwefelsäure mögen hier folgende Angaben eingeschaltet sein.

$$\text{Indoxyl: } C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]C(OH) \\ [2]NH- \end{array}\right\rangle CH.$$

Das mit Oxindol isomere Indoxyl[2]) entsteht beim Erhitzen der Indoxylsäure (Bd. 1, 786) für sich oder beim Kochen mit Wasser, ferner beim Versetzen von indoxylschwefelsaurem Kali mit Salzsäure und bildet ein Oel, welches in heissem Wasser etwas mit gelblichgrüner Farbe löslich ist. In alkalischer Lösung geht es durch den Sauerstoff der Luft in Indigblau über. Letzteres entsteht auch beim Erwärmen mit Eisenchlorid und Salzsäure. Eisenchlorid allein giebt einen weissen Körper, aus dem mit Salzsäure sofort Indigblau entsteht. Indoxyl liefert, in koncentrirter Schwefelsäure gelöst, mit o-Nitrophenylpropiolsäure Indoïn, mit derselben Verbindung in kohlensaurem Natron Indigblau, mit Isatin wird in alkoholischer Lösung auf Zusatz

[1]) Ber. (1883) 16, 2200. — [2]) Baeyer, Ber. (1881) 14, 1745; Baumann und Brieger, Zeitschr. f. phys. Ch. (1879) 3, 254; Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. Nr. 17656 vom 8. Juli 1881 (5. Zusatz zu Patent Nr. 11857).

von kohlensaurem Natron Indirubin gebildet. Beim Erhitzen einer koncentrirten Lösung von Indoxyl in Kali mit pyroschwefelsaurem Kali entsteht indoxylschwefelsaures Kali [1]).

Indoxylschwefelsäure: $C_8H_7NSO_4$.

Die freie Säure ist nicht bekannt. Das Kaliumsalz: $C_8H_6NSO_4K$ $= C_6H_4\begin{cases}[1]C(O.SO_3K)=CH \\ \quad | \qquad\qquad\qquad | \\ [2]NH \text{———————} \end{cases}$ (Harnindican), bildet einen regelmässigen Bestandtheil des Harns [2]). Es entsteht im Organismus aus Indol und tritt nach Eingabe dieser Substanz im Harn in grosser Menge auf [3]). Es wird auch beim Kochen einer koncentrirten Lösung von Indoxyl mit pyroschwefelsaurem Kali erhalten. Durch Salzsäure wird es in saures schwefelsaures Kali und Indoxyl gespalten. Beim Erhitzen sublimirt Indigo. Wird es mit Baryt destillirt, so geht Anilin über. Brom verwandelt es in Tribromanilin, Kaliumpermanganat in o-Amidobenzoësäure.

Bildung. *a) Natürliches Indigblau.*

Das Indigblau ist nicht fertig in den Indigoferaarten und den anderen Indigo liefernden Pflanzen vorhanden, sondern entsteht nach E. Schunck [4]) durch Zersetzung eines in den Pflanzen vorkommenden Glycosids, des Indicans, welches bei der Gährung oder unter dem Einfluss von Säuren sich in Indigblau und eine Zuckerart (Indiglucin) spaltet:

$$\underset{\text{(Indican)}}{2\,C_{26}H_{31}NO_{17}} + 4\,H_2O = \underset{\text{(Indigblau)}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + \underset{\text{(Indiglucin)}}{6\,C_6H_{10}O_6}.$$

Neben Indigblau entstehen bei Behandlung des Indicans mit Säuren nach Schunck noch Indirubin, Indihumin, Indifuscin, Indiretin und Indifulvin, von welchen Substanzen jedoch nur das dem Indigblau isomere Indirubin besser bekannt ist.

In den Färbereien wird das Indigblau auf der Zeugfaser durch Oxydation des Indigweiss erzeugt.

b) Künstliches Indigblau.

Auf künstlichem Wege ist das Indigblau nach zahlreichen Methoden erhalten worden. Wird Isatin mit Phosphortrichlorid, Phosphor und Chloracetyl einige Stunden auf 70 bis 80° im geschlossenen Rohr erwärmt und das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, so scheiden sich nach 24stündigem Stehen an der Luft

---

[1]) Baumann und Tiemann, Ber. (1879) 12, 1098, 1192; (1880) 13, 408. — [2]) Schunck und Hoppe-Seyler, Arch. pathol. Anat. 27, 388. — [3]) E. Baumann und L. Brieger, Zeitschr. f. physiol. Ch. (1879) 3, 254; Jaffé, Pflüger's Archiv 3, 448; Baumann und Tiemann, Ber. (1879) 12, 1098, 1192; (1880) 13, 408. — [4]) Jahresb. f. Ch. 1855, 660; 1858, 465.

blaue Flocken von Indigblau und Indirubin ab [A. Baeyer und Emmerling[1])]. Es entsteht besser durch Reduktion des Isatinchlorids mit Schwefelammonium, Zinkstaub und Eisessig oder Jodwasserstoffsäure neben wechselnden Mengen Indirubin [A. Baeyer[2])]. Wird indoxylschwefelsaures Kali erhitzt, so sublimirt etwas Indigblau. Dasselbe wird auch durch Oxydation desselben Salzes, resp. des Indoxyls mit Salzsäure und Eisenchlorid erzeugt [E. Baumann und F. Tiemann[3])]. In geringer Menge konnte es aus Indol und Ozon erhalten werden [Nencki[4])]. o-Nitrophenyloxyakrylsäure liefert beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt oder beim Erwärmen mit Phenol oder Eisessig etwas Indigblau [A. Baeyer[5])]. o-Nitrophenylpropiolsäure wird in alkalischer Lösung durch Reduktionsmittel, wie Traubenzucker, Milchzucker, Sulfide, Sulfhydrate, insbesondere durch Xanthogenate in Indigblau verwandelt, das frei von Indirubin ist. Die Reduktionsmittel wirken bereits in der Kälte, schneller beim Erwärmen, in wässeriger oder alkoholischer Lösung; bei Anwendung von Xanthogenaten besonders beim Verdunsten des Lösungsmittels.

Indigblau entsteht ferner, wenn man Indoxyl oder Indoxylsäure in einer Lösung von kohlensaurem Natron mit o-Nitrophenylpropiolsäure behandelt. Aus der Indoxylsäure wird es durch Oxydation gebildet. Indoxylsäureäther oder Indoïn liefern beim Erhitzen Indigblau [A. Baeyer[6])]. Leicht und glatt wird der Farbstoff durch Reduktion von Diisatogen mit Schwefelammonium, Zinkstaub und Ammoniak, Natronlauge oder Essigsäure, Traubenzucker und Alkalien erhalten [A. Baeyer[7])].

Der Farbstoff entsteht ferner (s. o.) durch Behandeln von o-Nitrobenzaldehyd mit Aceton, Aldehyd oder Brenztraubensäure in Gegenwart von Alkalien, ferner durch Einwirkung von Alkali auf Brom-o-amidoacetophenon.

Darstellung. 1. Natürlicher Indigo. Wie aus den oben gemachten Angaben hervorgeht, wird der Indigo resp. das in demselben vorhandene und gewöhnlich den Hauptbestandtheil ausmachende Indigblau aus dem Safte einiger Pflanzen gewonnen. Zu diesen gehören namentlich Indigoferaarten (*I. tinctoria* Linn., *I. Anil* Linn., *I. disperma* Linn., *I. argentea* Linn.), welche in Ostindien, Amerika und Afrika kultivirt werden, dann auch der Waid (*Isatis tinctoria*), der Färbeknöterich (*Polygonum tinctorium*) u. a.

a) Indigo aus Indigoferaarten. Der Anbau der Indigopflanzen in Indien geschieht in folgender, ziemlich primitiver Weise. Der Boden wird zunächst mit Hacken gelockert; alte Pflanzenreste werden entfernt, gesammelt

---

1) Ber. (1870) 3, 514. — 2) Ibid. (1878) 11, 1296; (1879) 12, 456. — 3) Ibid. (1879) 12, 1098. — 4) Ibid. (1875) 8, 727. — 5) Ibid. (1880) 13, 2262. — 6) Ber. (1881) 14, 1742. — 7) Ibid. (1882) 15, 53.

und verbrannt. Dann wird der Boden mit harten Holzmessern gepflügt und die Erde durch Walzen mit einem rundlichen Holzbalken geebnet. Hierbei geben zwei auf dem Holz stehende Arbeiter dem Balken das nöthige Gewicht; sie sind zugleich Kutscher des Gespanns, der Schwanz der Stiere ist ihre Leine und Haltepunkt. Dann werden die Felder eingetheilt, die Samen abgewogen und mit einer eigenthümlichen Säemaschine, welche von


Fig. 8.

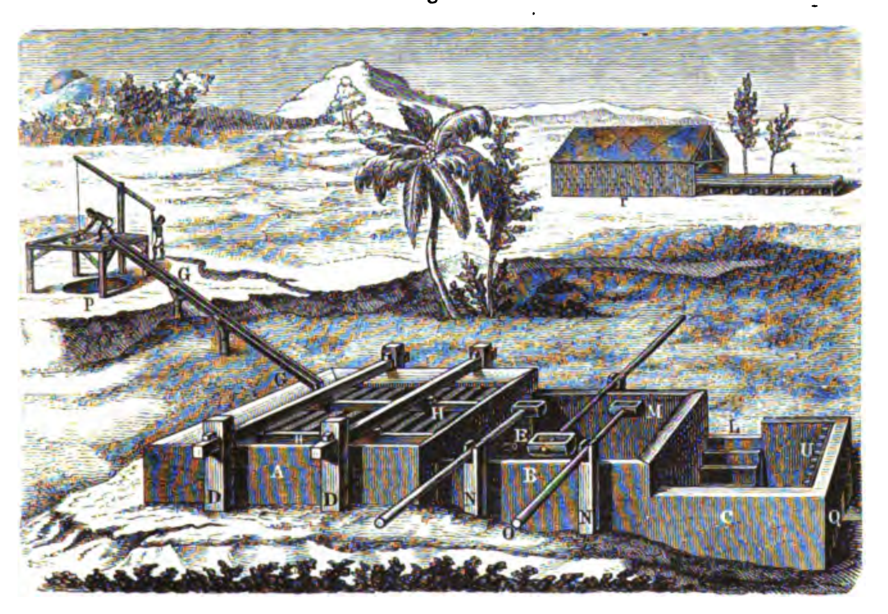


Indigopflanze (*Indigofera tinctoria*).

Ochsen gezogen wird, ausgestreut. Nach 10 bis 14 Tagen schiessen die ersten Sprossen aus der Erde. Diese Zeit ist für das Gedeihen der Pflanzen die wichtigste. Erhalten sie genug Regen, werden sie nicht durch Wirbelstürme, durch Raupen- oder Heuschreckenfrass geschädigt, so kann auf eine gute Ernte gerechnet werden. Die Pflanzen schiessen schnell empor und werden kurz vor der Blüthe dicht über dem Boden abgeschnitten. Man bringt sie darauf in gemauerte Gruben oder Holzkufen, die sogenannten

Gährungsküpen (*trempoires*, *steeping vats*), beschwert sie mit Brettern und Steinen und lässt Wasser zufliessen, bis sie von demselben bedeckt sind. Unter lebhafter Entwickelung von Kohlensäure gerathen die Pflanzen in Gährung, welche etwa in 12 bis 15 Stunden beendigt ist. Hierauf wird die gelbe Flüssigkeit aus den Gruben oder Holzkufen in tiefer stehende ausgemauerte Bassins oder Holzkufen, **Schlagküpen** (*batteries*, *beating vats*) genannt, abgelassen, wo sie durch Schlagen mit Rudern oder Schaufeln, die heute gewöhnlich an einem mit Dampfkraft getriebenen Rade befestigt sind, in Bewegung und wiederholt mit Luft in Berührung gebracht wird. Dabei scheidet sich der Indigo als eine blaue flockige Masse ab, die sich beim längeren Stehen zu Boden setzt. Die darüber stehende Flüssigkeit wird abgelassen und der erhaltene blaue Schlamm, der öfters vorher noch in

Fig. 9.



Indigofabrik (Indigoterie).

A Gährungsküpe mit den Pfosten *D D* und den Riegeln *H H* zum Festhalten der eingeweichten Pflanzen. — *E* Röhre zum Ausfliessen der gegohrenen Flüssigkeit. — *B* Schlagküpe mit den Schlagestangen *O M*, welche in den Gabeln *N N* liegen. — *C* Ruheküpe. — *L* Treppe der Ruheküpe. — *U* Pfosten zum Aufhängen der Filtrirsäcke. — *Q* Offene Rinne zum Abfluss der von Indigo befreiten Flüssigkeit. — *p* Brunnen. — *G G* Wasserrinne. — *r* Trockenhaus. — *t* Gerüste zum Trocknen des Indigos.

sogenannten Ruhe- und Satzküpen gesammelt wird, mehrere Stunden mit Wasser gekocht, um vorhandene Fermente zu zerstören. Sodann filtrirt man durch Tücher, presst den Rückstand aus, schneidet die Presskuchen in Stücke und trocknet die letzteren. — Seltener, z. B. auf der Küste Coromandel, werden die Pflanzen nicht sofort verarbeitet, sondern zuvor getrocknet, von den Stengeln befreit und erst, nachdem die Blätter bei

längerem Liegen eine bleigraue Farbe angenommen haben, zur Gewinnung des Farbstoffs verwendet. Letztere geschieht überdies wie nach der anderen Methode. Die grüne Pflanze liefert etwa 0,2 Proc. Indigo.

b) Verarbeitung des Waids. Der Waid wird heute nur noch an wenigen Orten (in Thüringen, Normandie, Provence) angebaut. Die Blätter werden mehrmals im Jahre gesammelt, zu einem Brei zerquetscht und einige Zeit der Gährung überlassen. Sobald der gewünschte Grad der Reife erreicht ist, formt man den Teig in Ballen (Waidkugeln, Blaukörner) und trocknet dieselben auf Horden. Der Ertrag ist nach Klima und Boden verschieden. Man rechnet im Durchschnitt pro Hektar 20000 kg frische, 5000 kg trockne Blätter und 10000 Waidballen.

c) Darstellung reinen Indigoblaus aus dem rohen käuflichen Indigo. α) 125 g fein gepulverter Indigo und 125 g Traubenzucker werden in einer 6 Liter fassenden Flasche mit heissem Alkohol (75procentig) übergossen und mit 200 g einer gesättigten Lösung von Natron in Alkohol versetzt. Man füllt sodann die Flasche bis zum Rande mit heissem Weingeist und lässt einige Zeit stehen. Hierauf wird die Flüssigkeit, welche Indigweiss in Lösung enthält, mittelst eines Hebers abgezogen und der Luft ausgesetzt. Sie absorbirt rasch Sauerstoff und scheidet das Indigblau in kleinen glänzenden Nädelchen ab. Dieselben werden abfiltrirt und mit Alkohol, Salzsäure und Wasser abgewaschen (Fritzsche). — β) Roher, fein gepulverter Indigo wird mit 2 Thln. frisch gelöschtem Kalk gemengt und mit 150 Thln. siedendem Wasser übergossen, dann mit 1,5 Thln. Eisenvitriol versetzt und unter Luftabschluss für einige Stunden an einen warmen Ort gestellt. Man hebt darauf die alkalische Lösung von Indigweiss ab und lässt dieselbe in verdünnte Salzsäure einfliessen. Beim Schütteln oxydirt sich das abgeschiedene Indigweiss zu Indigblau. Letzteres wird abfiltrirt und mit Wasser, dann mit Schwefelkohlenstoff behandelt, um etwas Schwefel, welcher aus der Reduktion des Eisenvitriols durch organische Substanzen herrührt, zu entfernen und getrocknet.

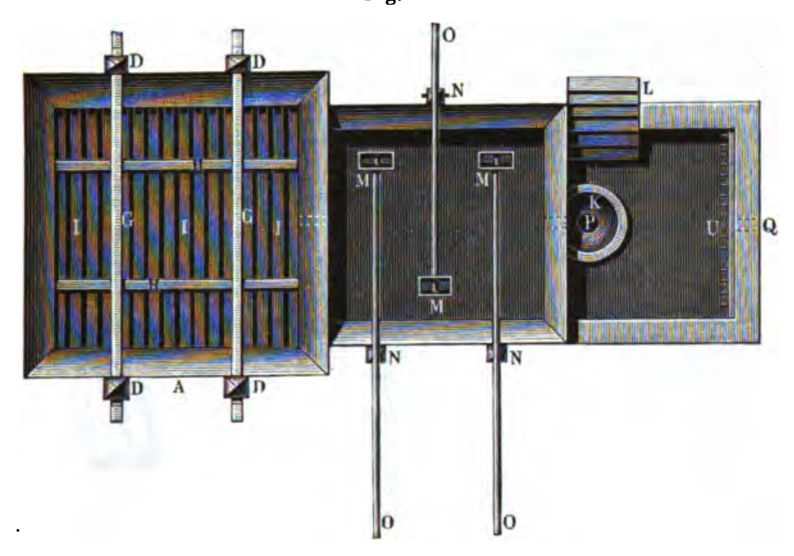
2. Künstlicher Indigo. a) Aus o-Nitrophenylpropiolsäure. Ueber die technische Herstellung der o-Nitrophenylpropiolsäure hat P. Friedländer[1]) einige Angaben gemacht. Hiernach wird zunächst Zimmtsäureäthyläther durch Einwirkung von Alkohol und koncentrirter Schwefelsäure auf Zimmtsäure dargestellt und durch Eintragen in die berechnete Menge Salpeterschwefelsäure in der Kälte nitrirt. Das erhaltene Gemenge gleicher Theile p- und o-Nitrozimmtsäureäthyläther wird mit Alkohol erwärmt. Beim Abkühlen auf 35 bis 40° scheidet sich die Paraverbindung fast vollständig ab, während die Orthoverbindung gelöst bleibt und durch Abdestilliren des Alkohols isolirt wird. Hieraus wird die o-Nitrozimmtsäure durch Erwärmen mit Schwefelsäure dargestellt und durch Zufliessenlassen von Brom unter Umrühren in das Dibromid übergeführt. Letzteres wird durch Stehenlassen mit koncentrirter Natronlauge unter Vermeidung jeder starken Erwärmung in o-nitrophenylpropiolsaures Natron umgewandelt, woraus durch Zusatz von verdünnten Säuren die freie o-Nitrophenylpropiolsäure in Form feiner glänzender Kryställchen abgeschieden wird. Letztere wird abfiltrirt und als Paste (von 20 Proc. Trockengehalt) unter dem Namen Propiolsäure in den Handel

---

[1]) Romen's Journal (1887) 2, 164; Fortschritte der Theerfarbenfabrikation, Berlin 1888, 125.

gebracht. Die weitere Verarbeitung auf Indigo geschieht nach dem Patent Nr. 15516. 1 kg o-Nitrophenylpropiolsäure wird in etwa der halben Ge-

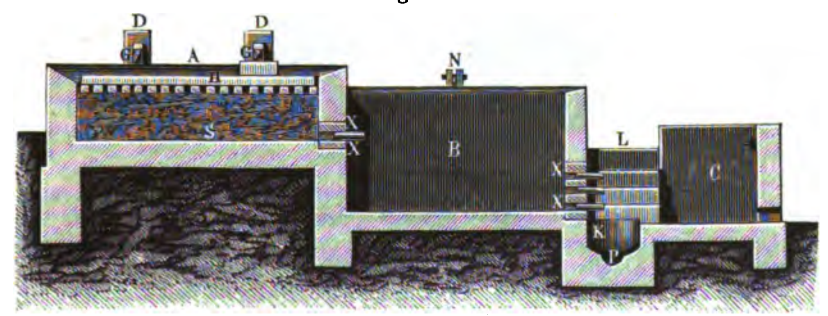
Fig. 10.



Indigofabrik, obere Ansicht.

A Gährungsküpe mit den Pfosten *D D* und den Riegeln *G G* und *H H*, welche zum Festhalten der auf die Pflanzen gelegten Bretter *J J* dienen. — *O M* Schlagestangen, die in den Gabeln *N N* liegen. — *L* Treppe. — *K* Satzküpe mit einer Aushöhlung *P* am Boden. — *U* Pfosten zum Aufhängen der Filtrirsäcke. — *Q* offene Rinne zum Ausfliessen der von Indigo befreiten Flüssigkeit.

Fig. 11.

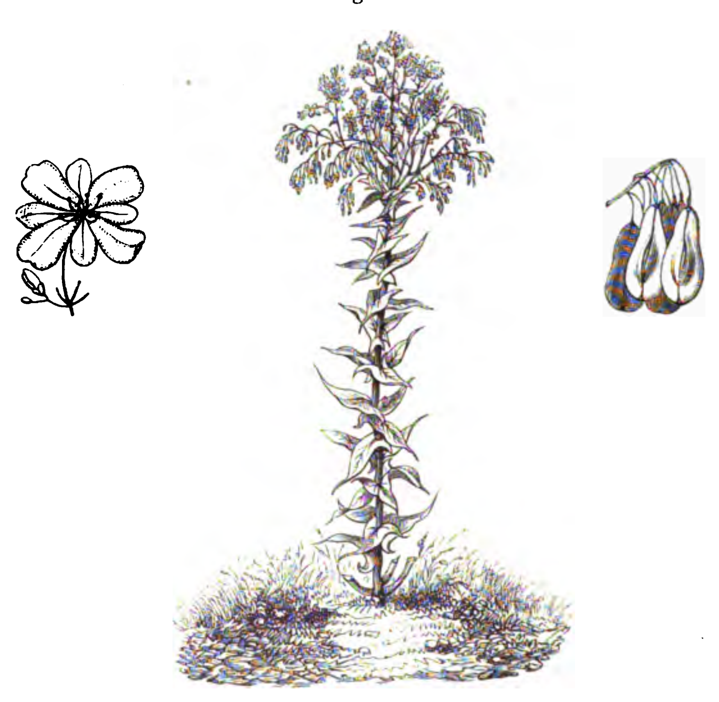


Indigofabrik, vertikaler Durchschnitt.

A S Gährungsküpe mit den Pfosten *D D* und den Riegeln *G G* und *H*. — *X X* hölzerner Spund in einer Röhre zum Auslassen des gegohrenen Saftes. — *B* Schlagküpe mit der Gabel *N* für die Schlagestange und den hölzernen Spunden *X X X*, welche sich in über einander stehenden Röhren befinden. — *C* Ruheküpe. — *L* Treppe. — *K* Satzküpe mit der Aushöhlung *P* am Boden.

wichtsmenge kalten Wassers vertheilt, mit 0,5 kg kohlensaurem Kali versetzt und nach erfolgter Neutralisation mit 1,5 kg xanthogensaurem Kali sorgfältig gemischt. Die entstandene Mischung lässt man bei gewöhnlicher Temperatur eintrocknen. Die Farbstoffbildung schreitet schnell vorwärts und ist beendet, wenn keine unveränderte o-Nitrophenylpropiolsäure mehr nachweisbar ist. Das dunkelblaue Produkt wird dann mit Wasser gewaschen, filtrirt und getrocknet und kann durch Anwendung geeigneter Lösungsmittel, wie Schwefelkohlenstoff oder Alkohol, weiter gereinigt werden.

Fig. 12.



Waid (*Isatis tinctoria*).

b) Aus o-Nitrobenzaldehyd. Wie bereits oben angegeben, geht der o-Nitrobenzaldehyd mit Aceton bei Gegenwart von Alkali zuerst in das farblose o-Nitro-β-phenylmilchsäuremethylketon über, welches bei weiterer Einwirkung des Alkalis in Essigsäure und Indigo verwandelt wird.

Was die Ausbeute betrifft, so wurde nach Baeyer und Drewsen[1]) aus dem reinen Kondensationsprodukt durch Zersetzung mit Barytwasser 50 Proc. Farbstoff, d. h. 80 Proc. der Theorie, erhalten, während der o-Nitrobenzaldehyd durch Ueberführung in das Kondensationsprodukt und Zersetzung desselben in ungereinigtem Zustande mittelst Natronlauge 66 Proc., d. h. 76 Proc. der Theorie, lieferte.

---

[1]) Ber. (1882) 15, 2861.

Indigblau: $C_{16}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO \\ [2]NH\end{matrix}\right\rangle C{=}C\left\langle\begin{matrix}CO[1] \\ NH[2]\end{matrix}\right\}C_6H_4$.

Das Indigblau ist in Wasser, kaltem Methylalkohol oder Aethylalkohol, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, von heissem Alkohol, Amylalkohol, Aceton oder Terpentinöl wird es nur wenig gelöst, besser von Chloroform oder Eisessig; reichlich wird es von heissem Anilin, Nitrobenzol oder Phenol aufgenommen und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln beim Erkalten in gut ausgebildeten Krystallen. Koncentrirte Schwefelsäure löst das Indigblau mit gelbgrüner Farbe ohne Veränderung. Beim längeren Stehen, rascher beim Erwärmen, wird die Lösung blau, indem Indigblausulfosäure gebildet wird. Eine verdünnte Lösung von Indigblau in Schwefelsäure giebt einen sehr charakteristischen Absorptionsstreifen [1]) zwischen *D* und *d* nach *D* hin schattirt; bei stärkerer Koncentration wächst die Absorption rasch nach Grün hin, langsamer nach Roth. Diese Reaktion unterscheidet Indigblau sehr bestimmt optisch von Berlinerblau. Wird das Indigblau erhitzt, so verflüchtigt es sich in purpurfarbenen Dämpfen und bildet beim Erkalten stark dichroïtische, blätterige, dem rhombischen System angehörende Krystalle:

$$a:b:c = 0,7883:1:0,7265;$$

Prismenwinkel $(110):(1\bar{1}0) = 76^0 30'$ $(011)\,(01\bar{1}) = 108^0$.

Bei gewöhnlichem Druck geht die Sublimation jedoch nicht ohne Zersetzung vor sich; hingegen kann Indigblau bei vermindertem Luftdruck unzersetzt sublimirt werden. Seine Dampfdichte [2]) wurde bei 60 bis 80 mm Druck und ca. 440° im Mittel 9,45 gefunden. Die Formel $C_{16}H_{10}N_2O_2$ verlangt 9,06.

Reduktionsmittel verwandeln das Indigblau zunächst in Indigweiss: $C_{16}H_{12}N_2O_2$, welches in trockenem Zustande eine graulichweisse, seideglänzende Masse bildet. Dasselbe ist in Alkalien, Alkohol und Aether löslich, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren und geht durch den Sauerstoff der Luft und Sauerstoff abgebende Reagentien leicht wieder in Indigblau über.

Durch Oxydationsmittel (Salpetersäure, Chromsäure) wird das Indigblau theilweise in Isatin übergeführt. Koncentrirte Kalilauge erzeugt beim Kochen Isatinsäure, bei Zusatz von Braunstein Anthranilsäure. Letztere entsteht auch beim Schmelzen von Indigblau mit Aetzkali. Suspendirt man Indigblau in Wasser und leitet Chlor ein,

---

[1]) H. W. Vogel, Praktische Spektralanalyse irdischer Stoffe, S. 284; Nördlingen (C. H. Beck) 1877; vergl. Ber. 16, 2051. — [2]) v. Sommaruga, Ann. (1879) 195, 312.

so wird neben anderen Produkten Trichlorphenol, Trichloranilin, Chlorisatin und Dichlorisatin erhalten. Brom liefert die entsprechenden Bromprodukte. Durch chlorsaures Kali und Salzsäure bildet sich etwas Chloranil.

Handelsprodukt. Der im Handel vorkommende Indigo bildet eine feste, blaue Masse von mattem, erdigem Bruch. Die verschiedenen Sorten werden nach ihrem Vaterlande benannt. Als die besten Sorten gelten der von Bengalen, Java und Guatemala. Der bengalische Indigo kommt in Gestalt kleiner, leichter Würfel vor, die mehr oder weniger an der Zunge haften, einen glatten Bruch und beim Reiben mit dem Fingernagel Kupferglanz zeigen. Je nach dem Kupferschein und der Farbe unterscheidet man verschiedene Varietäten, wie Feinblau, Feinviolett, Feinpurpur, Gutviolett, Mittelviolett, Ordinairviolett etc. Der Hauptmarkt findet in London statt. Der Indigo von Java (beste Varietät *Java Jacatra*) kommt in flachen oder würfelförmigen Stücken in den Handel; sein Bruch ist rein, die Farbe feurig blau, matt, auf dem Strich glänzend kupferfarben. Er giebt an Feinheit dem bengalischen wenig nach. Der Hauptmarkt ist in Amsterdam. Guatemala wird in drei Sorten ausgeführt (Hauptmarkt London), von denen die beste als Flores, die mittlere als Sobre, die geringste als Cortes bezeichnet wird. Geringere Sorten von Indigo sind die von Caracas (oft mit Hohlräumen), Kurpah, Coromandel, Madras, Manilla, Deltaindigo (aus Aegypten), Karolina, St. Domingo u. s. w.

Bestandtheile des rohen Indigos. Der Indigo ist ein Gemenge verschiedener organischer und anorganischer Stoffe. Neben dem Indigblau, welches den färbenden Bestandtheil des Indigos bildet, und von welchem je nach der Güte des Materials 20 bis 90 Proc. vorhanden sein können, enthält er Wasser (3 bis 6 Proc.), mineralische Bestandtheile, die theils von der Fabrikation herrühren, theils absichtlich zugesetzt sein können, wie Kreide, Kalk, Asche, Erde, ausserdem aber noch organische Substanzen, welche bei der Bereitung des Indigos als Nebenprodukte auftreten oder aus der Pflanze herstammen. Berzelius fand ausser Indigblau und Aschenbestandtheilen (in unverfälschtem Indigo 4 bis 10 Proc.) hauptsächlich drei Substanzen, welche er als Indigleim, Indigbraun und Indigroth unterschied. Von diesen lässt der Indigleim sich aus dem Indigo mit verdünnten Säuren ausziehen; er ist dem Pflanzenleim ähnlich, löst sich in Wasser und Alkohol, wird durch Gerbsäure gefällt und verhält sich wie Eiweisskörper. Das Indigbraun ist in Alkalien löslich; es soll in denjenigen Indigosorten, bei deren Fabrikation Kalk verwendet wird, in grösserer Menge vorhanden

sein. Wird der mit Säuren und Alkalien behandelte Indigo durch Alkohol ausgekocht, so bleibt Indigblau zurück, während das Indigroth in Lösung geht. Genauere Untersuchungen liegen nur über das Indigblau vor.

Indigometrie[1]).

Der Werth des Indigos hängt im Wesentlichen von dem Gehalt desselben an Indigblau[2]) ab. Es existirt vor der Hand kein genaues und leicht ausführbares Verfahren, diesen Gehalt zu bestimmen. Folgende Methoden geben jedoch annähernd und in den meisten Fällen genügend genaue Resultate.

Mineralische Bestandtheile werden durch Glühen und Wägen der Asche bestimmt. Die Menge derselben ist sehr wechselnd und kann zwischen 4 und 30 Proc. betragen.

Von Verfälschungen ist *Stärkemehl* gefunden worden. Dieses kann entdeckt und annähernd bestimmt werden, wenn man fein zerriebenen Indigo mit Chlorwasser bis zur vollständigen Entfärbung versetzt, den Rückstand auf ein Filter bringt, auswäscht, trocknet und wägt, oder, wenn man den Indigo mit Wasser auskocht und die filtrirte Abkochung mit Jodlösung versetzt. *Gummi* wird an der schleimigen Beschaffenheit des wässerigen Auszuges erkannt. *Harze* lassen sich durch Alkohol extrahiren. Der Farbstoff des *Blauholzes* ist in Oxalsäure löslich und bildet auf Zusatz von Natriumaluminat zu der Lösung einen blauen Niederschlag. *Berlinerblau* wird durch Kochen mit Natronlauge in gelbes Blutlaugensalz umgewandelt, dessen Vorhandensein durch Eisensalz nachweisbar ist. Indigokarmin (s. u.) ist öfters für Kunden, die den Karmin durch Titriren mit Kaliumpermanganat prüfen, durch Zusatz von *Oxalsäure* verfälscht worden.

Zur Ermittelung des Indigblaus würde die genaueste Methode sein, den Indigo mit Wasser, Kalilauge, Essigsäure und Alkohol

---

[1]) E. v. Cochenhausen, die Werthbestimmung des Indigos durch chemisch-analytische Methoden und durch Probefärben, Leipziger Monatsschrift für Textilindustrie 1888, Nr. 8 bis 10; Mohr, Titrirmethode, 6. Aufl. (neu bearbeitet von A. Classen), S. 799. — Böckmann, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden 2. Aufl. (1888), I, 338. — Bolley, Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen. — Pubetz, Praktisches Handbuch der gesammten Färberei und Druckerei, Berlin 1871, S. 371. — J. Persoz, Traité théorique et pratique de l'impression des tissus (Paris 1846) I, 421 (§. 379); eine Uebersetzung dieses Werkes ist 1852 (Weimar, B. Fr. Voigt) von Chr. Heinr. Schmidt herausgegeben. — [2]) Eine Methode zur Bestimmung von Indigroth (Extraktion mit absolutem Alkohol) hat neuerdings Rawson, Chem. News **51**, 255; Zeitschr. analyt. Ch. **19**, 270 angegeben.

auszukochen und den aus nahezu reinem Indigblau bestehenden Rückstand — mit Berücksichtigung der Aschenbestandtheile — zu wägen (Berzelius). Diese Methode ist aber zu umständlich. Eine andere besteht darin, den Indigo durch Eisenvitriol und Natronlauge (Pugh) oder Kalk [Ullgreen[1]), Leuchs[2])] oder Traubenzucker, Alkali und Alkohol [Fritzsche[3])] oder hydroschwefligsaurem Natrium [Rawson[4])] in Indigweiss, dann letzteres durch Oxydation in Indigblau überzuführen und dieses zu wägen. Ferner ist ein kolorimetrisches Verfahren von Houton-Labillardière[5]) vorgeschlagen worden, welches darauf beruht, dass die betreffende Indigosorte in Schwefelsäure gelöst wird und diese Lösung so lange in einem graduirten Gefäss mit Wasser verdünnt wird, bis die Farbenintensität einer Indigolösung von bekanntem Gehalt erreicht ist. Dasselbe ist unsicher, weil die anderen Bestandtheile des Indigos und die in Wasser unlösliche Phönicinschwefelsäure die Farbe der Lösung modificiren. Als ebenso unsicher ist die spektroskopische Werthbestimmung [Vierordt und Krüss[6])] anzusehen. Chevreul hat das Probefärben empfohlen. Hierzu wird 1 g fein geriebener Indigo in 50 g rauchender Schwefelsäure gelöst, die Lösung auf 1 Liter verdünnt und zum Färben von Wolle oder Seide benutzt. Diese Methode ist nach E. v. Cochenhausen[7]) zur Werthbestimmung des Indigos am geeignetsten, weil auf diesem Wege nicht nur die Ermittelung der Ausgiebigkeit, sondern auch der Reinheit und der Nüance der Farbe möglich ist. Ausserdem sind mehrere Titrirmethoden, welche auf der Zerstörbarkeit des Indigblaus durch Oxydationsmittel beruhen, in Vorschlag gebracht worden. Der Indigo wird hierzu in jedem Falle zunächst durch Erwärmen mit koncentrirter oder rauchender Schwefelsäure in Lösung gebracht. Von Oxydationsmitteln wurden Chlorwasser, Chlorkalk (Schlumberger), chlorsaures Kali und Salzsäure [Bolley[8])], Kaliumdichromat und Schwefelsäure [Penny[9])], Kaliumpermanganat [Mohr[10])], rothes Blutlaugensalz [Ullgreen[11])] empfohlen. Die zu untersuchende Lösung wird mit einer anderen von bekanntem Gehalt verglichen. Diese Methoden

---

[1]) Dingl. **179**, 457. — [2]) J. pr. Ch. **105**, 107. — [3]) Die Methode von Fritzsche ist kürzlich wieder von Rau empfohlen worden; vergl. Am. Soc. Journ. (1885) **7**, 16; Mohr's Titrirmethode (1886), 6. Aufl., S. 804; E. v. Cochenhausen, loc. cit. — [4]) Chem. News **51**, 255; E. v. Cochenhausen, loc. cit. — [5]) Dingl. **27**, 54; **40**, 448; J. pr. Ch. **66**, 193; nach Ulgreen (Wagner's J. 1865, 650) giebt diese Methode ganz unbrauchbare Resultate. — [6]) Vergl. Wolff, Zeitschr. f. analyt. Ch. 1877, 65; 1884, 29; Romen's Journ. 1886, 20. — [7]) Loc. cit. — [8]) Dingl. **119**, 114. — [9]) Dingl. **128**, 208; Zeitschr. f. analyt. Ch. 1864, 230. — [10]) Dingl. **132**, 363; Titrirmethode 6. Aufl., S. 800. — [11]) Dingl. **179**, 457.

sind deshalb unsicher, weil der Gehalt an Indigblau gewöhnlich zu hoch gefunden wird; dagegen fallen die Resultate bei den Reduktionsmethoden zu niedrig aus.

Das Färben mit Indigblau.

Die Faser kann nach verschiedenen Methoden durch Indigo blau gefärbt werden. Das Küpenblau wird dadurch hervorgebracht, dass man Indigoblau zu Indigweiss reducirt, die Faser in die wässerige, alkalische Lösung des letzteren (Küpe) taucht und das Indigblau sich durch Oxydation an der Luft auf der Faser bilden lässt. In ähnlicher Weise kann beim Druck verfahren werden, indem Niederschläge von reducirtem Indigo aufgedruckt werden. Durch die Entdeckung des künstlichen Indigos aus o-Nitrophenylpropiolsäure ist überdies noch ein anderer Weg gegeben, Indigblau direkt auf der Faser hervorzubringen, indem man die Zeuge mit einer Lösung von o-Nitrophenylpropiolsäure und xanthogensaurem Natrium tränkt, resp. bedruckt und nach dem Trocknen dämpft.

Verschieden von diesen Methoden, nach denen Indigblau selbst auf die Faser gebracht wird, ist das Färben mit Sächsischblau. Bei demselben wird Indigo in das Natronsalz der Disulfosäure (Indigokarmin) übergeführt und letzteres mit der Faser in Berührung gebracht. Ist die Faser (Wolle) vorher mit Alaun, Baryt- oder Zinnsalz gebeizt, so wird auf ihr das Thonerde-, Baryt- oder Zinnsalz der Indigoblaudisulfosäure abgelagert.

Das Sächsischblau (*bleu de Saxe*, *saxon blue*), 1740 von dem Bergrath Barth zu Grossenhayn im Königreich Sachsen entdeckt, dient vorzugsweise zum Färben von Wolle und Seide. Es ist einfacher, leichter und rascher zu erzeugen, als das Küpenblau und liefert lebhaftere, aber weniger echte Farben. Man verwendet es besonders zu lichten und gemischten Farben. Ueber seine Darstellung siehe bei Indigblausulfosäuren.

Das Küpenblau ist das ältere Verfahren und hat seinen Namen von dem Gefäss (Küpe = Kufe), in dem die Verwandlung des unlöslichen Indigblaus in das lösliche Indigweiss, sowie das Eintauchen des Zeuges vorgenommen wird. Es ist zwar echter als das Sächsischblau, wird von der Faser jedoch allmählich abgerieben, so dass sich küpenblaue Gewebe leicht weiss tragen. Mit Küpenblau werden Baumwolle, Leinen, Wolle und Seide gefärbt.

Die Bereitung der alkalischen Lösung von Indigweiss (Küpe, *cuve*, *vat*), deren man sich zum Färben bedient, geschieht durch Behandeln von fein zertheiltem, mit Wasser gemahlenem Indigblau

mit Wasserstoff in statu nascendi in Gegenwart von Alkalien. Je nach der Temperatur und den angewendeten Reduktionsmitteln werden verschiedene Arten von Küpen unterschieden. Die benutzten Alkalien sind Kalk, Ammoniak, Potasche und Soda.

Zu den kalten Küpen gehören:

1. die Vitriolküpe (Ferrosulfatküpe),
2. die Zinkstaubküpe,
3. die Sulfitküpe,

zu den warmen oder Gährungsküpen:

4. die Waidküpe,
5. die Soda- oder Potaschenküpe,
6. die Harnküpe.

Hiervon sind die kalten, meistens mit metallischen Reduktionsmitteln erhaltenen Küpen leichter zu handhaben als die Gährungsküpen, bei welchen die Reduktion des Indigblaus durch gährende organische Substanzen (Waid, Krapp, Kleie, Runkelrüben, Harn etc.) bewirkt wird. Die Gährungsküpen werden besonders beim Färben von Wolle und Seide angewendet. Sie liefern (namentlich die Waidküpe) schönere und haltbarere Farben, als die kalten Küpen, die vorzugsweise für Baumwolle und Leinen dienen. Bei allen Arten der Küpenfärberei wird die zu färbende Faser ein- oder mehrmals in die klare Lösung von Indigweiss nach Entfernung der oben ausgeschiedenen Haut von Indigblau (Blume) eingetaucht und dann der Luft ausgesetzt, wobei das Indigblau durch Oxydation hervorgerufen wird.

Ueber die Bereitung verschiedener Indigküpen[1]) mögen hier folgende Angaben gemacht sein.

Für eine Vitriolküpe giebt Spirk folgendes Beispiel:

2 kg Indigo werden fein gerieben, mit
8 „ gelöschtem Kalk und einer Lösung von
8 „ kupferfreiem Eisenvitriol

in Wasser versetzt, umgerührt und unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen gelassen. Diese Mischung (der Küpenansatz) wird hierauf mit einigen Kilogrammen gelöschtem Kalk in ein bis über die Mitte mit Flusswasser gefülltes Fass gebracht und zwölf Stunden zum Absetzen stehen gelassen. In der Küpe wird dann die vorher in Sodalauge ausgekochte und gespülte Baumwolle in Mengen von 1 kg umgenommen, dann abgerungen und an der Luft vergrünen gelassen. Das Verfahren wird fortgesetzt, bis die Küpe nicht mehr färbt, als-

[1]) Vergl. auch Hummel-Knecht, Färberei und Bleicherei der Gespinnstfasern S. 205.

dann die Küpe umgerührt, zwölf Stunden absetzen gelassen und die Waare rückwärts gefärbt, d. h. die hellste Nüance zuerst, die dunkleren danach. Zu sehr dunkler Farbe wird die Operation, so lange es nöthig ist, wiederholt. Um ein Stück Baumwollenzeug von 33 m dunkelblau zu färben, braucht man 150 bis 200 g Indigo.

Die in der Baumwollenfärberei vielfach angewendete, von Leuchs eingeführte Zinkstaubküpe ist der Vitriolküpe sehr ähnlich und unterscheidet sich nur dadurch, dass man Zinkstaub statt Eisenvitriol benutzt. Man verwendet z. B. auf 1000 Liter Wasser 30 kg Soda, 2 kg angeriebenen Indigo, 15 kg Zinkstaub, 15 kg Ammoniak und 1,5 kg kohlensaures Ammoniak.

Die Sulfitküpe wird aus Zinkstaub, Natriumbisulfit und Indigo angesetzt.

Von den warmen oder Gährungsküpen ist die Waidküpe[1]) oder Pastelküpe (Pastel ist die beste Sorte Waid im südlichen Frankreich) die wichtigste. Sie giebt die glänzendsten, sattesten und haltbarsten Farben unter allen Küpen. Der Waid diente früher allein zum Blaufärben; heute wird er nur zum Ansetzen der Küpe benutzt. Indem er in Gährung kommt, reducirt er das Indigblau zu Indigweiss, welches letztere sich in dem beigegebenen Kalkwasser auflöst. An Stelle des Waids können auch Runkelrüben dienen. Die Gefässe, in denen die Waidküpe angesetzt wird, sind runde oder viereckige Kessel aus Kupfer oder Eisen, auch mit Cement überkleidete Gruben oder Holzbottiche und öfters von bedeutenden Dimensionen (200 bis 400 hl), da die Gährung kleiner Flüssigkeitsmengen nicht gut zu reguliren ist. Sie enthalten in geringer Höhe vom Boden ein Netz (Trift) aus starken, an einem eisernen Rahmen befestigten Stricken, damit das zu färbende Zeug nicht den Bodensatz (Mark) berühre. Soll z. B. eine Küpe von 60 hl angesetzt werden, so wird das Gefäss bis auf 20 cm vom Rande mit Wasser gefüllt und letzteres bis auf ungefähr 75° erwärmt. Dann bringt man 75 kg vorher aufgeweichte Waidkugeln und 6 kg gemahlenen Indigo hinzu, rührt tüchtig um und streut auf die Oberfläche der Küpe 3 kg Krapp, 6 kg Kleie und 2 kg gebrannten, an der Luft zu Pulver zerfallenen Kalk. Die Küpe wird mit einem Deckel und mit Strohmatten und Wolldecken bedeckt, um die Abkühlung der Flüssigkeit zu verzögern. Man lässt stehen und rührt alle drei Stunden um, bis endlich zum Zeichen, dass die Reduktion

[1]) L. Benoist (*Etude sur la fermentation dans les cuves d'indigo*, Paris 1885) bestätigte die schon von Pasteur aufgestellte Behauptung, dass die Gährung, welche zu der Lösung des Indigo in der Waidküpe führt, nicht, wie man früher annahm, durch eiweissartige Stoffe, sondern durch mikroskopische Thierchen hervorgebracht wird.

des Indigos begonnen, blaue Adern auf der Oberfläche zum Vorschein kommen. Durch Zusatz von Kalk wird die Gährung geregelt. Die Güte der Küpe wird durch einen Musterlappen (Stahl) geprüft. Bei richtiger Führung besitzt die Flüssigkeit eine schöne, goldgelbe Färbung und der auf der Oberfläche abgeschiedene, von blauen Adern durchzogene und mit kupferglänzenden Flecken versehene Schaum, die Blume (*fleur de cuve*, *flower*) ist von einer blauen Farbe. Durch Fehler in der Beaufsichtigung entstehen Krankheiten der Küpe. Hierzu gehören das Scharfwerden oder Verschwärzen (bei zu grossem Ueberschuss von Kalk), das Durchgehen (faulige Gährung des Waids bei Mangel an Kalk) und das gebrochene Grün (bei ungenügender Reduktion des Indigos).

Bei der Soda- oder Potaschenküpe (indischen Küpe) wendet man an Stelle des Kalks Soda oder Potasche und an Stelle des Waids Krapp und Kleie an. Auf 10 kg Indigo werden z. B. 20 kg Potasche (oder 18 kg kalcinirte Soda), 2 kg Kleie, 6 kg Krapp und 20 bis 25 hl Wasser genommen. Die Küpe wird auf einer Temperatur von 40 bis 45^0 erhalten.

Die Harnküpe wird aus gemahlenem Indigo (1 kg) und faulendem Harn (3 hl) dargestellt. Durch die Fäulniss des Harns erfolgt die Reduktion des Indigblaus zu Indigweiss, welches sich dann in dem durch Zersetzung des Harnstoffs gebildeten Ammoniak auflöst. Die Harnküpe findet nur beschränkte Anwendung.

Indigodruckverfahren.

1. Natürlicher Indigo. Es ist schwierig, den Indigo als Druck- oder Dampffarbe auf der Faser zu befestigen. Erst neuerdings ist dieses nach dem Schlieper- und Baum'schen Verfahren in genügender Weise gelungen.

Die Einzelheiten dieses Verfahrens[1]) sind folgende:

Man mahlt während zwei Tagen nachstehende Indigomischung:

25 kg	Indigo,
100 Liter	Wasser,
50 „	Natronlauge von 1,35 spec. Gew.,
58,33 kg	festes Aetznatron.

Der weichere Javaindigo eignet sich hierzu besser und giebt beim Drucke vorzüglichere Resultate wie die zwar an Indigotin reicheren,

---

[1]) Bulletin de Mulhouse (1883) **53**, 585, 600; Dingl. (1883) **250**, 373; Industrieblätter 1884, 9; vergl. D. R.-P. 20586 von Ribbert.

aber härteren bengalischen Sorten. Es ist darüber zu wachen, dass die durch die Auflösung des kaustischen Natrons hervorgerufene Temperaturerhöhung beim Mahlen 40° nicht übersteigt. Die Mischung hält sich gut und giebt sogar nach einiger Zeit ein besseres Ergebniss.

Die Druckfarben bestehen aus:

	Dunkelblau	Mittelblau	Hellblau
British Gum	3 kg	3 kg	3 kg
Maisstärke	1,5 „	1,5 „	1,5 „
Wasser	3,75 „	3,75 „	3,75 „
Natronlauge 1,35 spec. Gew.	16 „	28 „	40 „
Indigomischung	30 „	18 „	6 „

Dunkelblau hält 55,5 g Indigo in 1 kg Farbe
Mittelblau „ 33,3 „ „ „ 1 „ „
Hellblau „ 11,1 „ „ „ 1 „ „

Der British Gum, von Higgin, Lloyd und Co. in Manchester geliefert, ist $^2/_3$ gebrannte Maisstärke. Die Anwendung eines guten Verdickungsmittels ist von besonderer Wichtigkeit. Wie aus zahlreichen Versuchen hervorgeht, eignet sich unter allen Stärkesorten die Maisstärke am besten für diese Farben, was der Entstehung von Aparatin unter der Einwirkung des Alkalis zuzuschreiben ist. Man mischt innig bis zur vollständigen Gleichmässigkeit der Masse, British Gum, Maisstärke sowie Wasser und fügt hierzu langsam, zuerst halbliterweise, dann literweise die Natronlauge unter fortwährendem gutem Umrühren. Diese Arbeit beansprucht eine Stunde, nach welcher man die Indigomischung zugiebt und auf dem Wasserbade unter Rühren auf 55° erwärmt; dann lässt man rasch erkalten.

Die Farbe kann am folgenden Tage, wenn sie sich gelatineartig verdickt hat, zur Verwendung kommen. Ist sie lange Zeit der Kälte ausgesetzt gewesen oder sonst während Monaten nicht gebraucht worden, so soll sie vor dem Drucke leicht aufgewärmt werden.

Die Vorbereitung des Gewebes, auf welches die Farbe gedruckt wird, geschieht durch Klotzen in einer Lösung von Traubenzucker: 250 g auf ein Liter (7,5 bis 8° B.).

Bei der Fabrikation sind als wichtigste folgende Punkte in Betracht zu ziehen: Das in Traubenzucker präparirte Gewebe soll gut getrocknet werden, so dass der Traubenzucker möglichst wenig Wasser zurückhält. Die Farbe soll dick sein und leicht aufgedruckt werden, damit sie möglichst auf der Oberfläche des Zeuges bleibt, dass auf dem Stoffe so zu sagen zwei Lagen vorhanden sind, die eine aus Glukose, die andere aus Indigofarbe bestehend. Schnelles Trocknen muss dem Drucke folgen, was leicht auszuführen ist, da die Farbe

wenig Wasser enthält. Doch soll zu starkes Trocknen, welches zu einem grünlichen Farbentone führen würde, vermieden werden und ist es vorzuziehen, noch etwas Feuchtigkeit im Gewebe zu belassen. Man trocknet mit 60 bis 70° warmer Luft unter Anwendung Roots'scher Gebläse. Von Wichtigkeit ist es, die Einwirkung des Traubenzuckers auf die Farbe nach dem Drucke zu verhindern; solche soll erst beim Dämpfen stattfinden.

Unmittelbar auf den Druck folgt das Durchnehmen der Stücke während 15 bis 20 Sekunden durch einen kleinen kontinuirlichen Dampfkasten. Diese Zeit genügt zur vollständigen Reduktion des Indigos. Längerer Aufenthalt würde Zersetzung des letzteren zur Folge haben. Der Dampfkasten soll so klein wie möglich sein; er befindet sich auf einem Behälter mit siedendem Wasser, durch welches der Dampf aus einer den Behälter bedeckenden Dampfplatte streicht. Man braucht sauerstofffreien Dampf. Die Luft, welche die Stücke mit sich bringen, kann bei dem starken, sich in dem kleinen Raume fortwährend erneuernden Dampfstrome nicht zur Wirkung kommen. Nach dem Dämpfen gehen die Stücke zwei Minuten lang durch eine Rollenkufe, durch welche kaltes Wasser strömt, und werden gewaschen.

Fehler, welche man begeht, sei es bei der Präparation, sei es beim Trocknen oder beim Dämpfen, rächen sich durch eine Verminderung des Endergebnisses um 50 bis 100 Proc. Gefällter Schwefel liefert die einzige gute Schutzpappe unter dem neuen Dampfblau [1]). 150 g Schwefel auf 1 Liter Verdickungsmittel reserviren auch das dunkelste Blau. Die gelbe Reserve besteht aus 220 g Chlorkadmium, 140 g gefälltem Schwefel und 1 Liter Verdickungsmittel [2]). Die rothe Reserve besteht aus essigsaurer Thonerde, Zinnsalz, gebrannter Stärke und 150 g Schwefel auf 1 Liter, bei Chamois und anderen gewöhnlichen Farben aus 130 bis 140 g Schwefel auf 1 Liter Verdickungsmittel.

Zur Darstellung von Hellblau druckt man auf das mit Traubenzucker getränkte Gewebe Natronlauge von 1,35 spec. Gew. mit British Gum und Maisstärke verdickt, dämpft 15 Sekunden, trocknet und klotzt

---

[1]) Rothes Blutlaugensalz möchte wohl ebenso gut wirken da wo es sich nur um Weiss handelt, was durch die schnelle Zerstörung, welche der Indigo in seiner Gegenwart und derjenigen des Aetznatrons erleidet, gestützt wird.

[2]) Das im aufgedruckten Indigo enthaltene Natron bildet hierbei Schwefelnatrium, welches das Kadmium sulfurirt. Diese Darstellung erinnert an die von H. Schmid vorgeschlagene Erzeugung von Dampfkadmiumgelb durch Einwirkung von einem alkalisches Natriumarsenit bildenden Gemenge von essigsaurem Natrium und arseniger Säure auf mit Schwefel gemischtes Kadmiumnitrat.

mit dem Rouleau die Indigofarbe auf. Der Traubenzucker erleidet hierbei durch den Einfluss des Aetznatrons eine Zersetzung, so dass die Farbe sich nur theilweise — bis zu Hellblau — entwickeln kann. Die Weiss-, Gelb-, Chamois- und Hellblaureserven lassen sich leicht erhalten; hingegen muss die Rothreserve, insofern man keine Einrichtung zur schnellen Entfernung des Natrons besitzt (zur Zerstörung gebildeten Natriumaluminats), durch ein Salmiakbad genommen werden.

Auf türkischroth gefärbtem oder in Türkischrothmordant gebeiztem Grunde lassen sich leicht Indigoätzfarben anwenden und erhält man hierbei einige sehr hübsche Artikel.

Türkischrothbeize: Man erwärmt drei Stunden lang 40 kg trockenes Thonerdehydrat[1]) mit 64 Liter Natronlauge von 35° B. und verdünnt hierauf mit Wasser auf 300 Liter, dann neutralisirt man mit 8 Liter Salzsäure von 1,15 spec. Gew. und fügt Wasser bis zu einem Volumen von 620 Liter hinzu.

Die Beize zum Klotzen wird folgendermaassen hergestellt: 4 Liter obiger Beize werden mit 1 Liter Wasser verdünnt. Das damit geklotzte Gewebe wird auf der Trommel getrocknet, wobei es sich gelb färbt; doch nimmt es beim Verhängen in einer Oxydationskammer wieder seine ursprüngliche Farbe an. Die Stücke werden bis zum folgenden Tage sich selbst überlassen, worauf man sie in einer Rollenkufe durch kaltes Wasser zieht, dann gut wäscht und endlich durch ein lauwarmes Kreidebad nimmt, um das Natriumbi- oder -trialuminat in Calciumaluminat überzuführen. Diese zum Färben nunmehr fertige Beize erträgt ein achtgrädiges Schwefelsäurebad, ohne viel von ihrer Kraft einzubüssen; ebenso verhält sich das damit erzeugte Roth. Auf diese Eigenschaft gründet sich die Fabrikation der Indigoätzartikel.

Indigo auf Türkischroth: Das auf oben angegebene Weise gebeizte Gewebe, gefärbt oder nicht, wird in Traubenzucker präparirt und die Indigofarbe darauf gedruckt. Dann dämpft man, wäscht, oxydirt einige Minuten an der Luft, zieht durch Schwefelsäure von 8° B. während 10 bis 20 Sekunden, wäscht, nimmt durch schwache Soda und wäscht wiederum. Die geätzten türkischrothen Stücke werden kochend geseift. Das unter dem Indigo befindliche Alizarin löst sich ab, und das Blau erscheint.

Weiss auf Türkischroth und Indigoblau: Man druckt die dunkle Indigofarbe und eine koncentrirte Natronlauge und verfährt im Uebrigen, wie oben angegeben.

---

[1]) Im Zustande grosser Reinheit geliefert von der Nienburger chemischen Fabrik in Nienburg a. d. W.

Man kann auch auf die Türkischrothbeize koncentrirte Natronlauge drucken, zur Zerstörung des Traubenzuckers dämpfen, trocknen und die Indigofarbe aufdrucken. Da, wo die letztere auf das vorher gedruckte Weiss fällt, bildet sich das Hellblau.

Auf demselben Princip beruht das im Patent Nr. 20586 (vom 7. Oktober 1881) von Julius Ribbert beschriebene Indigodruckverfahren.

Dieses Patent lautet: Der im Handel befindliche natürliche Indigo wird mit Aetznatronlauge von 20° B. 24 Stunden lang eingeweicht und in einer Indigomühle gemahlen.

Möglichst zuckerfreies Dextrin wird mit Wasser zu einem Brei verarbeitet, der gemahlene Indigo zugerührt, die Masse in einen Doppelkessel, der mit Wasser fortwährend gekühlt werden kann, gegeben und ganz allmählich trockenes Aetznatron in solchen Portionen zugeführt, dass unter fortwährendem Rühren die Temperatur nicht über 25° R. steigt. Ist das Natron aufgelöst, so lässt man die Masse etwa sechs Stunden unter Luftabschluss stehen und druckt sie, wenn stark verdickt, auf vorher imprägnirtes Zeug auf. Das Zeug wird mit Traubenzucker imprägnirt, bedruckt, getrocknet und dann in einem kontinuirlichen Dampfapparat etwa fünf Minuten feuchten Dämpfen ausgesetzt. Hierbei wird der Indigo durch den Dampf mit Hülfe des Zuckers und des Aetznatrons reducirt.

In der direkt darauf folgenden Wasserpassage wird der Indigo 30 Minuten lang oxydirt und das Zeug darauf getrocknet.

Die Verhältnisse sind ungefähr folgende:

2000 g Indigo,
4400 „ Aetznatron,
500 „ Dextrin,
6800 „ Wasser,
25 Proc. Präparation des Zeuges (Traubenzucker).

Diese Verhältnisse können je nach der zu erzielenden Nüance innerhalb weiter Grenzen variiren.

Patentanspruch: Bei dem Drucken mit Indigo die Behandlung des mit Aetznatron versetzten, auf das Zeug aufgedruckten Indigblau mit Dampf in Gegenwart von Zucker und die Reoxydation des auf diese Weise reducirten Indigos durch Wasserpassagen.

2. Künstlicher Indigo. Zur Hervorbringung von Indigo auf der Faser aus o-Nitrophenylpropiolsäure und xanthogensauren Salzen beim Druck werden folgende Vorschriften empfohlen:

1 kg Stärkekleister von 150 g Stärke im Liter,
400 g o-Nitrophenylpropiolsäure (25 procentige Paste),
50 „ feingepulverter Borax.

Man vermischt zuerst die o-Nitrophenylpropiolsäure mit dem Borax, trägt das Gemisch in den Kleister ein, erwärmt gelinde und lässt unter Umrühren erkalten. Vor dem Drucken fügt man 150 g xanthogensaures Natrium hinzu.

Nach einer anderen Vorschrift werden

1 kg Stärkekleister,
560 g o-Nitrophenylpropiolsäure,
140 „ Borax und
210 „ xanthogensaures Natrium

angewendet.

Hiermit erhält man ganz dunkle Töne. Wünscht man hellere Nüancen, so kupirt man die ursprüngliche Farbe mit Stärkekleister, dem auf das Liter 100 g Xanthogenat zugesetzt sind. Die Farbe muss sofort nach der Herstellung aufgedruckt werden, da sie sich schon nach einigen Stunden zersetzt.

Anwendung der gemischten Indophenol-Indigoküpe.

Neuerdings wird auch eine gemischte aus Indophenol und Indigo angesetzte Küpe angewendet, welche die Vortheile beider Farbstoffe ohne deren Nachtheile besitzen soll. Das von Durand Huguenin & Co. empfohlene Verfahren [1]) ist das folgende:

Man stellt zuerst eine koncentrirte Mischküpe dar, nach folgender Vorschrift.

Koncentrirte Mischküpe.

66 l mit Wasser angeriebener Indigo, entsprechend 20 kg festem Indigo,
6,6 kg Indophenol,
96 „ Natriumbisulfit von 39 bis 40^0 B.,
13,2 „ Zinnsalz ($SnCl_2 + 2 H_2O$),
16,1 „ Zinkstaub,
660 l Wasser

werden gemischt, während einer Stunde tüchtig durchgerührt und nachher mit 52 Liter Aetznatron von 38^0 B. versetzt. Man rührt nochmals tüchtig durch und lässt alsdann bis zum nächsten Morgen stehen. Die so erhaltene „koncentrirte Küpe“ wird alsdann in die Färbeküpe gegossen, welche 5500 Liter Wasser und 340 Liter Hydrosulfitlösung enthält. Die Küpe wird tüchtig durchgerührt und die Waare nachher wie gewöhnlich ausgefärbt.

Die Färbeküpe muss während des Färbens immer auf konstanter Stärke erhalten werden. Man erreicht dieses leicht, indem man durch ein Trichterrohr koncentrirte Küpenlösung, welche man separat dargestellt hat, einfliessen lässt. Am Abend giebt man etwas Hydrosulfitlösung in die Küpe, um die Oxydation während der

---

[1]) Chemikerzeitung 1889, Nr. 13; Färberei-Musterzeitung (1889) 38, 158.

Nacht zu verhindern. Die Hydrosulfitlösung wird dargestellt durch langsames Eintragen von 160 g Zinkstaub, 200 g Zinnsalz in 1 Liter Bisulfit von 39 bis 40° B. und 4 Liter Wasser. Man rührt gut um, verdünnt mit Wasser und fügt endlich noch 640 ccm Aetznatronlauge von 38° B. hinzu.

Die mit Indigo-Indophenol angesetzten Küpen arbeiten also kontinuirlich und können sehr lange dienen, da sich in ihnen fast kein Bodensatz bildet. Nach dem Färben ist es gut, zur vollständigen Oxydation des Indophenols, die Waare durch ein kaltes Chrombad zu ziehen, welches $2^1/_2$ bis 3 Proc. Bichromat enthält.

Baumwolle im Strang wird in der „gemischten Küpe" wie in der Indigoküpe ausgefärbt. Wolle färbt man warm wie in der gewöhnlichen Indigo-Hydrosulfitküpe. Die Ersparniss an Indigo bei obigem Färbeprocesse ist eine nicht unbedeutende. Im Grossen ausgeführte Versuche haben gezeigt, dass 100 kg Indigo durch ca. 55 kg Indigo und 18 bis 19 kg Indophenol ersetzt werden können. Da das Indophenol billiger als Indigo ist, so hat man im Minimum eine Ersparniss von 25 Proc.

Die erhaltenen Nüancen sind lebhafter als wie die mit Indigo allein gefärbten, und die gemischte Küpe hat den Vortheil, auch die sogenannten todten Fasern anzufärben, was der Indigo allein nicht thut.

Die mit Indigo-Indophenol gefärbten Stücke können in der gleichen Weise, wie das Indigoblau, geätzt werden, nur muss man den Chromätzpapp etwas stärker nehmen.

Gute Resultate erhält man nach folgender Vorschrift: Man druckt einen Aetzpapp, bestehend aus 10 kg Kaliumbichromat, 10 Liter gebrannter Stärkelösung, $7^1/_2$ Liter Ammoniak von 20 bis 21° und 3 kg Pfeifenerde, und passirt nachher in der gewöhnlichen Art durch ein Bad von Schwefelsäure und Oxalsäure bei 50 bis 55° während $^1/_2$ bis $^3/_4$ Minute.

Für bunten Aetzdruck verwendet man die beim Indigo gebräuchlichen Albuminfarben, indem man ebenfalls, obiger Vorschrift entsprechend, die Menge des Chromats erhöht.

Weitere Verbesserungen dieser gemischten Küpe wurden nach E. Nölting[1]) von Horace Köchlin und G. Galland eingeführt. Dieselben bestehen in Folgendem:

Koncentrirte Stammküpe. Es hat sich als vortheilhaft herausgestellt, das Indophenol mit dem Indigo in der Mühle zu-

---

[1]) Chemikerzeitung 1889, Nr. 45, S. 725; vergl. ibid. Nr. 39, S. 626; Färberei-Musterzeitung (1889) **38**, 227.

sammenzureiben, um so eine bessere Mischung zu erreichen. Man übergiesst 10 kg guten Indigo mit 33 Liter warmen Wassers, lässt 24 Stunden einweichen, giebt alsdann 2 Liter Aetznatron von 38° B. hinzu, rührt tüchtig durch und bringt dieses Gemisch mit 3,3 kg Indophenol in die Mühle, welche man 12 bis 24 Stunden gehen lässt. Je länger man mahlt, um so besser vollzieht sich nachher die Reduktion. Man giesst das Gemenge sodann in ein Fass von 500 Liter, fügt 48 Liter Bisulfit von 40° B. hinzu, rührt tüchtig und trägt nach und nach 9 kg Zinkstaub ein, die mit ca. 10 Liter Wasser angerührt sind. Man rührt das Ganze ca. 1/2 Stunde ordentlich durch, setzt nach und nach (literweise) 30 Liter Aetznatron von 38° B. hinzu und füllt endlich mit Wasser bis auf 500 Liter auf. Wie man sieht, ist die Stammküpe jetzt etwas verdünnter wie früher, wo auf die doppelte Quantität Indigo und Indophenol nur 600 Liter Wasser genommen wurden.

Färbeküpe für dunkle Blaus. Für eine Küpe von 5000 Liter nimmt man den Inhalt von zwei Stammküpen von 10 kg Indigo und 3,3 kg Indophenol. Man füllt zunächst 4000 Liter Wasser ein, welchem man eine aus 2 kg Zinkstaub, 12 1/2 Liter Bisulfit von 40°, 8 Liter Aetznatron und 25 Liter Wasser bereitete Hydrosulfitlösung zugesetzt hat, giesst dann die zwei Stammküpen ein, rührt durch, lässt absetzen und färbt in der klaren Lösung aus.

Gewöhnlich werden die Stücke in Partien zu 30 von 100 m ausgefärbt und dreimal passirt. Da während der drei Passagen 250 g Indigo pro Stück absorbirt werden, giebt man nach jeder Passage 4 Liter Stammküpe in das Färbebad, also für die 30 Stücke 120 Liter. Die Stücke bleiben 2 Minuten in der Küpe und oxydiren sich nachher während 4 Minuten an der Luft.

Nach der dritten Passage wird kalt chromirt, in einer Rouletten-küpe mit 2 g Bichromat pro 1 Liter während einer Minute gewaschen und auf den Tambours getrocknet.

Wenn die Küpe den ganzen Tag gearbeitet hat, muss sie wieder mit etwas Hydrosulfitlösung aufgefrischt werden. Die Menge bestimmt man durch einen Färbeversuch im Kleinen.

Mit drei Passagen erzielt man ein ganz dunkles Blau. Für hellere Blaus arbeitet man in ganz ähnlicher Weise, nur giebt man statt zwei Stammküpen nur eine oder selbst nur eine halbe, je nach der gewünschten Nüance, in das Färbebad.

Das dunkle Blau, welches man durch drei Passagen in der gemischten Küpe erhält und welches pro Stück 250 g Indigo und 83 g Indophenol absorbirt, brauchte früher 400 g Indigo.

Substitutionsprodukte des Indigblaus.

Das Indigblau liefert mit Salpetersäure, mit Chlor oder Brom keine Substitutionsprodukte, sondern wird durch diese Reagentien zum Theil in Isatin, resp. gechlorte oder gebromte Isatine und Chlor- resp. Bromderivate des Anilins und Phenols umgewandelt. Schwefelsäure hingegen führt das Indigblau in Sulfosäuren über. Es ist jedoch auf Umwegen, nämlich aus Substitutionsprodukten des o-Nitrobenzaldehyds [1]) oder Isatins [2]), gelungen, Chlor-, Brom- und Nitroderivate des Indigblaus und aus letzteren durch Reduktion Amidoderivate des Farbstoffs zu erhalten.

Indigblausulfosäuren.

Indigblau löst sich in kalter, gewöhnlicher, koncentrirter Schwefelsäure ohne Veränderung auf, bei längerer Einwirkung, beim Erwärmen, bei Anwendung rauchender Schwefelsäure entstehen Sulfosäuren. Hierbei wird zuerst eine Monosulfosäure gebildet, bei weiterer Einwirkung entsteht Indigblaudisulfosäure. Wendet man einen grossen Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure an und erhitzt man stärker, so entsteht die wenig untersuchte sogenannte Indigblauunterschwefelsäure. Hier sind nur die beiden ersten Säuren beschrieben. Zu ihrer Darstellung dienen nur gute Indigosorten.

Indigblaumonosulfosäure [3]): $C_{16}H_9(SO_3H)N_2O_2$.

Diese Verbindung, die auch als Phönicinschwefelsäure, Indigpurpur oder Purpurschwefelsäure bezeichnet wird, entsteht beim Digeriren von 1 Thl. fein gepulvertem Indigo mit 20 Thln. gewöhnlicher, koncentrirter Schwefelsäure. Beim Eingiessen in Wasser wird sie in rothen Flocken erhalten. Sie ist reichlich in Alkohol und reinem Wasser löslich, unlöslich in verdünnten Mineralsäuren. Ihre Salze sind in Wasser schwer löslich.

Indigblaudisulfosäure: $C_{16}H_8(SO_3H)_2N_2O_2$,

auch Cörulinschwefelsäure genannt, entsteht bei längerer Einwirkung von 15 bis 20 Thln. gewöhnlicher, oder besser 7 bis 8 Thln. rauchender Schwefelsäure auf Indigblau.

---

[1]) Ber. (1884) **17**, 752. — [2]) Ber. (1879) **13**, 1315. — [3]) Crum, Berzelius' Jahresb. **4**, 189.

Das Reaktionsprodukt enthält Indigblaumonosulfosäure, Disulfosäure, Indigblauunterschwefelsäure und Schwefelsäure, welche, wie folgt, getrennt werden. Man giesst in 50 Thle. Wasser und filtrirt. Die Monosulfosäure bleibt zurück. Die Lösung wird mit gereinigter Wolle behandelt, welche die Disulfosäure und Indigblauunterschwefelsäure aufnimmt und sich blau färbt. Durch Auswaschen mit Wasser wird die Schwefelsäure entfernt, und darauf die Wolle mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, wobei die beiden Säuren in Lösung gehen und die Wolle fast ganz entfärbt wird. Die Lösung der Ammoniaksalze wird bei 50° eingedampft und der trockene Rückstand mit Alkohol von 0,833 übergossen. Dabei geht das indigblauunterschwefelsaure Salz in Lösung, während indigblaudisulfosaures Ammoniak zurückbleibt. Man löst letzteres in Wasser auf, fällt mit Bleiacetat und zersetzt das erhaltene Bleisalz mit Schwefelwasserstoff. Es entsteht so eine gelbe oder fast farblose Flüssigkeit, welche an der Luft schnell blau wird, und aus der beim Verdunsten bei 50° Indigblauschwefelsäure in Form einer schwarzblauen, amorphen Masse erhalten wird.

Die Indigblaudisulfosäure ist leicht in Wasser und Alkohol löslich. Der wässerigen Lösung wird sie durch Wolle, Thierkohle oder Holzkohle vollständig entzogen. Bei der Reduktion geht sie in Indigweissschwefelsäure, bei der Oxydation in Isatinschwefelsäure über. Ihre Salze sind in Wasser meistens schwer löslich. Das Kalisalz kam früher als Indigkarmin, lösliches Indigblau, Sächsischblau in den Handel. Jetzt wird unter denselben Namen das Natronsalz verkauft. Es wird durch Ausfällen der Lösung der Säure mit Kochsalz oder Soda erhalten und durch Auswaschen, Abpressen, Auflösen in Wasser und Aussalzen gereinigt.

Der Indigkarmin wird in der sogenannten Sächsischblaufärberei angewendet. Wolle wird vorher mit Alaun oder Chlorbaryum und Weinstein oder mit Zinnlösung gebeizt und dann in ein auf 75° erwärmtes Bad gebracht, welchem die nöthige Menge von Sächsischblau, je nach der gewünschten Nüance, zugesetzt ist. Es bildet sich dabei auf der Faser das Thonerde-, Baryt- oder Zinnsalz der Indigblaudisulfosäure. — Seide wird in heissem Wasser eingeweicht, in dem lauwarmen mit Sächsischblau versetzten Bade durchgenommen, ausgeklopft und ausgewaschen.

Indirubin, Indigpurpurin[1]):

$$C_{16}H_{10}N_2O_2 = \begin{array}{cccc} C_6H_4.CO & CO & — & NH \\ | & | & & | \\ NH—C & =C & — & C_6H_4 \end{array}.$$

Dieser mit Indigblau isomere Körper entsteht neben dem letzteren bei der Zersetzung des Indicans und ist daher auch im käuflichen Indigo enthalten. Er bildet sich ausserdem, wie aus früheren

---

[1]) Ber. (1884) 17, 975.

Mittheilungen hervorgeht, bei einer grossen Anzahl von Reaktionen neben Indigblau bei der künstlichen Darstellung desselben, bei der Reduktion von Isatinchlorid, bei der Einwirkung von Isatin auf Indoxyl etc. Von dem Indigblau unterscheidet er sich wesentlich durch seine Löslichkeit in Alkohol, Aether und Eisessig, ferner durch sein Absorptionsspectrum. Er sublimirt in rothen Nadeln.

Indoïn [1]: $C_{32}H_{20}N_4O_5$.

Dieser dem Indigblau sehr ähnliche blaue Farbstoff wird erhalten, wenn man eine Lösung von o-Nitrophenylpropiolsäure in koncentrirter Schwefelsäure mit einem Reduktionsmittel, wie Eisenvitriol, Eisen, Zink, Blei, Kupfer, schwefligsauren Salzen u. s. w., versetzt. Er entsteht auch, wenn man eine Lösung von Indoxyl oder Indoxylsäure in koncentrirter Schwefelsäure mit o-Nitrophenylpropiolsäure zusammenbringt.

Darstellung. 1 kg o-Nitrophenylpropiolsäure wird in 10 bis 20 kg Schwefelsäure von 1,84 specif. Gew. aufgelöst. Die Lösung nimmt eine tief orangegelbe Farbe an und enthält nach kürzerem Stehen keine Nitrophenylpropiolsäure mehr. Dann werden 5 kg gepulverter Eisenvitriol zugesetzt. Die nach einiger Zeit entstandene blaue Lösung wird in Wasser gegossen, der sich abscheidende Farbstoff abfiltrirt und ausgewaschen.

Das Indoïn ist leicht in kaltem Anilin und kalter koncentrirter Schwefelsäure löslich, sowie in wässeriger schwefliger Säure mit blauer Farbe. Mit der letzteren Säure geht es eine Verbindung ein, welche aus der wässerigen Lösung mit Kochsalz abgeschieden werden kann. Beim trockenen Erhitzen entsteht Indigblau. Mit alkalischen Reduktionsmitteln liefert es eine Küpe.

---

[1]) Baeyer, Ber. (1881) **14**, 1742; Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. Nr. 14 997 vom 6. Februar 1881, 3. Zusatzpatent zu Nr. 11 857 vom 19. März 1880; Chem. Ind. (1881) **4**, 353.

Vierundvierzigstes Kapitel.

Dichroïne und verwandte Farbstoffe. — Liebermann'sche Farbstoffe. — Resorcinblau (fluorescirendes Blau). — Lakmoïd. — Farbstoffe unbekannter Konstitution. — Farbstoffe von Loder. — Farbstoffe aus Kondensationsprodukten von Aceton mit Dimethylanilin. — Kondensationsprodukte von Hydrazoverbindungen mit aromatischen Nitrosoverbindungen. — Phtalimidblau. — Thiamine.

13. Dichroïne und verwandte Farbstoffe.

Berthelot [1]) beobachtete 1859, dass beim Behandeln eines Gemenges von Phenol und Ammoniak mit Chlorkalk eine blaue Färbung entsteht. Einige Jahre später (1885) fand E. Schmidt [2]), dass eine Auflösung von Phenol in wässerigem Ammoniak sich bei Luftzutritt bald trübt, dann länger der Luft ausgesetzt nach zwei bis drei Tagen wieder hell und durchsichtig wird, wobei sie zunächst eine hellblaue Farbe annimmt, deren Intensität allmählich zunimmt, bis sie endlich in Violettblau übergeht. Die so erhaltene violettblaue Flüssigkeit verhält sich gegen Säuren wie Lackmus, indem sie geröthet wird. Durch Alkalien wird die rothe Lösung wieder blau. E. Schmidt schrieb die geschilderte Einwirkung der atmosphärischen Luft auf Phenol und Ammoniak deren Gehalt an Ozon zu.

Eine blaue Farbe von übereinstimmendem Verhalten erhielt 1870 R. Lex [3]) durch Oxydation einer Mischung von Phenol und Ammoniak mit Brom, Jod, Chlorwasser oder beim Kochen mit Baryumsuperoxyd. Im nächsten Jahre theilte P. Weselsky [4]) mit, dass es ihm gelungen sei, aus Resorcin und salpetriger Säure eine krystallisirte, stickstoffhaltige Substanz zu erhalten, welche sich in Alkalien mit blauer Farbe auflöst. Derselbe [5]) gab dann später

---

[1]) Répert. de chimie app. 1859. — [2]) Zeitschr. f. Ch. (1865) N. F. **1**, 727; vergl. auch *Phenocyanin* von Phipson, Compt. rend. **73**, 457. — [3]) Ber. (1870) **3**, 457. — [4]) Ber. (1871) **4**, 32. — [5]) Ber. (1871) **4**, 613; vergl. Ann. **162**, 273.

an, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Lösung von Resorcin das Diazoresorcin: $C_{18}H_{12}N_2O_6$, entsteht, welches durch koncentrirte Säuren unter Austritt von Wasser in Diazoresorufin: $C_{36}H_{18}N_4O_9$, durch koncentrirte Salpetersäure in Tetraazoresorcin: $C_{18}H_6N_4O_6$, übergeht.

1873 fand E. Kopp[1]), dass Resorcin in überschüssiger, rauchender Schwefelsäure sich mit orangegelber Farbe auflöst, welche dann blau und beim Erwärmen gegen 90 bis 100° purpurroth wird. Wird diese Lösung mit Wasser erwärmt und mit Soda übersättigt, so entsteht eine karminrothe Lösung, welche eine stark zinnoberrothe Fluorescenz besitzt. C. Liebermann fand, dass diese von Kopp für Resorcin als charakteristisch bezeichnete Reaktion mit reiner Schwefelsäure nicht eintritt, sondern nur dann erhalten wird, wenn die Schwefelsäure salpetrige Säure enthält. Derselbe[2]) beobachtete dann weiter, dass eine Lösung von Orcin in koncentrirter Schwefelsäure auf Zusatz kleiner Mengen salpetrigsauren Kalis sich purpurn färbt. Beim Eingiessen dieser Lösung in Wasser fallen rothe Flocken aus, welche mit Alkalien eine schön kirschrothe Lösung mit zinnoberrother Fluorescenz zeigen.

Liebermann fand weiter, dass salpetrigsäurehaltige Schwefelsäure auf die meisten Phenole momentan und mit grosser Leichtigkeit unter Bildung von Farbstoffen (sogenannten Liebermann'schen Farbstoffen) einwirkt. Zu derartigen Versuchen empfahl er eine durch Eintragen von 5 Proc. salpetrigsaurem Kali in koncentrirte Schwefelsäure und Schütteln hergestellte Lösung, welche unter dem Namen Liebermann's Reagens bekannt ist. Die einzelnen Phenole verlangen mit diesem Reagens meist etwas verschiedene Behandlungsweise, die einen muss man in Substanz, andere in koncentrirten wässerigen oder schwefelsauren Lösungen mit dem mehrfachen Volum des Reagens vermischen. Der Phenolfarbstoff, welcher nach A. Baeyer und H. Caro[3]) auch bei der Einwirkung von Nitrosophenol auf Phenol in einer Lösung von koncentrirter Schwefelsäure entsteht, besitzt nach C. Liebermann die Zusammensetzung $C_{18}H_{15}NO_3$ und die Konstitution $C_6H_4\left\{\begin{array}{l}OH\\ N\genfrac{}{}{0pt}{}{<O-C_6H_5}{<O-C_6H_5}\end{array}\right.$.

Aus Orcin erhielt er einen nach der Formel $C_{21}H_{18}N_2O_6$ $= C_6H\left\{\begin{array}{l}(OH)_2\\ CH_3\\ (N\genfrac{}{}{0pt}{}{<O}{<O}>C_6H_3.CH_3)_2\end{array}\right.$ zusammengesetzten Farbstoff. Thymol

[1]) Ber. (1873) 6, 447. — [2]) Ber. (1874) 7, 247, 1098. — [3]) Ber. (1874) 7, 966.

lieferte einen Farbstoff, dem er die Zusammensetzung $C_{30}H_{36}N_2O_4$ ertheilte.

Dagegen erhielt P. Weselsky[1]) aus Orcin nach seiner Methode (s. o.) einen Farbstoff, welcher die Zusammensetzung $C_{14}H_{11}NO_3$ besass. Aus Phloroglucin erhielt R. Benedikt[2]) mit salpetriger Säure hingegen einen stickstofffreien, nach der Formel $C_{12}H_8O_5$ zusammengesetzten Körper. Im Jahre 1878 wurde bereits von Bindschedler und Busch[3]) ein Farbstoff ausgestellt, welcher durch Einwirkung von Natriumnitrit auf in Schwefelsäure gelöstes Resorcin und nachfolgendes Bromiren hergestellt war. Es ist dieses das später auch in Deutschland patentirte Resorcinblau (s. u.).

Nach späteren Untersuchungen von P. Weselsky und R. Benedikt[4]) entsteht das von Weselsky hergestellte sogenannte Diazoresorcin (s. o.) auch bei der Einwirkung von reiner Untersalpetersäure auf in absolutem Aether gelöstes Resorcin. Indem sie für dasselbe die Formel $C_{18}H_{10}N_2O_6$ annahmen, stellten sie die Bildungsgleichung $3\,C_6H_6O_2 + N_2O_4 = 4\,H_2O + C_{18}H_{10}N_2O_6$ auf. Im Jahre 1882 beobachtete dann H. Brunner[5]), dass bei der Einwirkung von Nitrobenzol auf Resorcin in Gegenwart von koncentrirter Schwefelsäure oder Chlorzink ein fluorescirender Farbstoff entsteht, von welchem er auch ein Bromderivat herstellte.

Weitere ausführliche Untersuchungen über diese Farbstoffe wurden sodann von H. Brunner und Ch. Kraemer[6]) mitgetheilt. Die Genannten zeigten, dass Weselsky's Diazoresorcin, welches sie jetzt als Azoresorcin bezeichnen, die Zusammensetzung $C_{12}H_9NO_4$ zukommt. Während Weselsky für den Körper die Formel $C_{18}H_{12}N_2O_6$ und die Konstitution

$$\begin{array}{l} N{=}C_6H_2(OH)_2 \\ \| \quad >C_6H_2(OH)_2 \\ N{=}C_6H_2(OH)_2 \end{array}$$

annahm, gaben sie der Substanz die Konstitution $\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}{>}C_6H_3.N{<}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}{>}C_6H_4$. Das Diazoresorufin Weselsky's nannten sie Azoresorufin und gaben ihm die Formel $C_{24}H_{16}N_2O_7$ und die Konstitution

$$\begin{array}{l} OH{-}C_6H_3{-}N{<}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}{>}C_6H_4 \\ O{<} \\ OH{-}C_6H_3{-}N{<}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}{>}C_6H_4 \end{array}$$

. Es entsteht nach ihnen gemäss der vier Darstellungsmethoden, welche unten genauer angegeben sind.

[1]) Ber. (1874) 7, 439. — [2]) Ber. (1874) 7, 445. — [3]) Vergl. Ber. (1882) 15, 177. — [4]) Monatshefte f. Ch. 1, 886; Ber. (1881) 14, 530. — [5]) Ber. (1882) 15, 174. — [6]) Ber. (1884) 17, 1847; (1885) 18, 580.

Ueber die Farbstoffe aus Phenol und Orcin berichtete Ch. Krämer[1]). Aus Phenol und dem Liebermann'schen Reagens erhielt er ausser dem bereits von Liebermann hergestellten, in Aether löslichen Farbstoff[2]) von der Zusammensetzung $C_{18}H_{15}NO_3$ noch einen in Aether unlöslichen Körper von der Formel $C_{18}H_{17}NO_5$. Aus Orcin erhielt er mit Liebermann's Reagens einen Farbstoff von der Formel $C_{21}H_{21}NO_6$, nach dem Verfahren von Weselsky und durch Erhitzen von Orcin mit Nitrobenzol und Schwefelsäure einen Farbstoff von der Formel $C_{14}H_{11}NO_3$.

Ueber hierher gehörige Nebenprodukte bei der Einwirkung von Amylnitrit auf die Mononatriumsalze von Resorcin und Orcin behufs Darstellung von Nitrosoresorcin und Nitrosoorcin berichteten später H. Brunner und W. Robert[3]). Sie beobachteten, dass dabei neben in Aether unlöslichen Farbstoffen in Aether lösliche entstehen, von denen der Resorcinfarbstoff die Zusammensetzung $C_{18}H_{15}NO_6$ hat.

Von H. Brunner und Ph. Chuit[4]) wurden die im Vorstehenden erwähnten Farbstoffe sodann wegen ihrer Fluorescenz und dichroïtischen Eigenschaften als Dichroïne bezeichnet, und zwar nannten sie diejenigen mit dem Atomkomplex $C_6H_nN{<}^{O.C_6}_{O.C_6}$ α-, die anderen mit der Gruppe $C_6H_nN{<}^{O}_{O}{>}C_6$ β-Dichroïne. Der ersteren Reihe gehören der Phenolfarbstoff: $C_{18}H_{15}NO_3$, die Resorcinfarbstoffe: $C_{18}H_{15}NO_6$ und $C_{36}H_{26}N_2O_{10}$ [5]), sowie der Orcinfarbstoff: $C_{21}H_{21}NO_6$, an. Der Orcinfarbstoff: $C_{14}H_{11}NO_3$, das Azoresorcin: $C_{12}H_9NO_4$, Azoresorufin: $C_{24}H_{26}N_2O_7$, und der Azoresorufinäther: $C_{48}H_{50}N_4O_{13}$ [6]), von denen die letzteren als β-Resorcindichroïn, Di-β-resorcindichroïn und Tetra-β-resorcindichroïn zu bezeichnen sind, gehören der β-Reihe an.

Was die Bildung der Farbstoffe anbetrifft, so geschieht dieselbe nach H. Brunner und Ch. Krämer[7]) nur aus Paranitrosoverbindungen und von den mehratomigen Phenolen nur aus denjenigen der Metareihe, so dass den Farbstoffen demgemäss die Konstitutionsformeln

$$C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\ [4]N{<}^{O.C_6H_5}_{O.C_6H_5}\end{cases},\quad C_6H_3\begin{cases}[1]OH\\ [3]OH\\ [4]N{<}^{O[3]C_6H_4[1]OH}_{O[3]C_6H_4[1]OH}\end{cases},\quad C_6H_3\begin{cases}[1]OH\\ [3]OH\\ [4]N{<}^{O[3]}_{O[1]}\Big\}C_6H_4\end{cases}$$

zu Grunde liegen.

---

[1]) Ber. (1884) 17, 1877. — [2]) Vergl. Th. Lehmann und J. Petri, Ber. (1885) 18, Ref. 625; R. Hirsch, Ber. (1887) 20, 1570; C. Wurster, Ber. (1887) 20, 2935. — [3]) Ber. (1885) 18, 373. — [4]) Ber. (1888) 21, 249, 2479; Ph. Chuit, Recherches sur les dichroïnes, oxychroïnes et sur la thymolchroïne (Genève 1889). — [5]) Ber. (1884) 17, 1874. — [6]) Ber. (1885) 18, 580. — [7]) Ber. (1884) 17, 1871.

Bei den meisten Reaktionen, welche zur Bildung der Dichroïne Veranlassung geben, entstehen gleichzeitig sauerstoffreichere, nicht fluorescirende Farbstoffe, die sich von den Nitrophenolen in gleicher Weise ableiten lassen wie die Dichroïne von den Nitrosophenolen, und welche von Brunner und Chuit als Oxychroïne bezeichnet werden.

Die Dichroïn- und Oxychroïnreaktion geben nur wirkliche Nitrosokörper. Die den Chinonoximen angehörenden Nitrosophenole liefern Farbstoffe mit dem Atomkomplex $\begin{matrix} C_6N.C_6 \\ \quad\quad >O. \\ C_6N.C_6 \end{matrix}$ Hier tritt die Kondensation durch Austritt von Wasserstoffatomen des Benzolrestes und einem Sauerstoff einer Oximidgruppe ein. Die so erhaltenen Farbstoffe werden als Chroïne bezeichnet.

Brom- und Chlorderivate der Dichroïne wurden von H. Brunner und Ch. Krämer[1]) und H. Brunner und Ph. Chuit[2]) durch Einwirkung von Bromkönigswasser (Gemisch von Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure) resp. Königswasser auf Resorcin und Orcin dargestellt.

Von den genannten Farbstoffen hat bis jetzt nur das unten beschriebene Resorcinblau Einführung in die Technik erhalten. Dieser Farbstoff ist im Folgenden nebst seinen Ausgangsmaterialien Azoresorcin und Azoresorufin eingehender beschrieben.

Nitroprodukt des Liebermann'schen Phenolfarbstoffs.

Nach den Angaben, welche R. J. Petri in seinem jetzt erloschenen Patent Nr. 36760 (vom 21. Oktober 1885) macht, ist der aus Phenol erhaltene Liebermann'sche Farbstoff, welchem er die Formel $C_{36}H_{24}N_2O_6$ giebt, für die Technik direkt nicht verwendbar. Es ist ihm jedoch gelungen, durch Nitriren desselben einen technisch brauchbaren grünen Farbstoff von der Zusammensetzung $C_{36}H_{22}(NO_2)_2N_2O_5.OH$ zu erhalten. Zur Darstellung desselben verfährt man in folgender Weise. 10 g Phenol werden in 10 ccm koncentrirter Schwefelsäure gelöst und 40 g Nitrosylschwefelsäure (bereitet durch Auflösen von 5 g Natriumnitrit in 100 g kalter, koncentrirter Schwefelsäure) langsam unter Umschütteln zugesetzt, so dass die Temperatur nicht über 50° C. steigt. Das erhaltene dunkelblaue Gemenge wird nach dem Abkühlen in $1^1/_2$ Liter Wasser gegossen. Der ausgefällte rothbraune Farbstoff wird abfiltrirt und durch Absaugen möglichst von Schwefelsäure befreit. Die so erhaltene Masse wird noch feucht in kalte rauchende Salpetersäure eingetragen. Unter Entweichung rother Dämpfe entsteht eine rothbraune Lösung. Letztere wird in viel Wasser gegossen, wobei der neue Farbstoff in voluminösen, grünen Flocken ausfällt. Dieselben werden abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Das so erhaltene grüne Produkt ist für Färbereizwecke direkt verwendbar.

---

[1]) Ber. (1884) 17, 1872. — [2]) Ber. (1888) 21, 2479.

Azoresorcin: $C_{12}H_9NO_4 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]O\\ [3]O\end{matrix}\right\rangle N.C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]OH\\ [3]OH\end{matrix}\right.$.

Das Azoresorcin, welches früher von seinem Entdecker Weselsky[1]) als Diazoresorcin bezeichnet wurde, entsteht durch Einwirkung einer mit salpetriger Säure oder Untersalpetersäure gesättigten Lösung von Salpetersäure auf eine ätherische Lösung von Resorcin neben zwei Mononitroresorcinen.

Darstellung. Man versetzt eine Lösung von 4 g Resorcin in 300 ccm Aether mit 40 bis 50 Tropfen einer durch Einstellen in Eiswasser gekühlten Salpetersäure von 1,25 spec. Gew., welche mit aus Stärke und Salpetersäure entwickeltem Gas gesättigt war. Nach mehrtägigem Stehen wird der Aether abgegossen und die zurückbleibenden Krystalle so lange mit Aether gewaschen, bis der letztere nicht mehr gefärbt abläuft. Das Rohprodukt wird getrocknet, zerrieben und so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis das kirschroth gewordene Filtrat mit Ammoniak eine rein blauviolette Farbe giebt. Das Zurückgebliebene wird sodann aus Eisessig umkrystallisirt. Ausbeute 40 Proc. vom Resorcin.

Das Azoresorcin ist unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol mit gelber Farbe; aus Eisessig krystallisirt es in kleinen, kantharidengrünen, glänzenden Krystallen, welche von Alkalien mit blauvioletter Farbe zu einer braun fluorescirenden Flüssigkeit gelöst werden.

$$\text{Azoresorufin: } C_{24}H_{16}N_2O_7 = \begin{matrix} C_6H_4\left\{\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\right\rangle N.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}OH\\ \\ \end{matrix}\right. \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\rangle O \\ C_6H_4\left\{\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\right\rangle N.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}\\ OH\end{matrix}\right. \end{matrix}.$$

Diese Verbindung wird nach Weselsky[2]) erhalten, wenn man Azoresorcin mit koncentrirter Schwefelsäure auf 210° erhitzt und die Lösung, welche zuerst blau, dann violett ist, in Wasser giesst. Das sich abscheidende Pulver wird auf dem Saugfilter mit destillirtem Wasser ausgewaschen, in heisser, koncentrirter Salzsäure wieder gelöst und zur Krystallisation gestellt, wobei sich das Azoresorufin in granatrothen, kleinen prismatischen Krystallen abscheidet. Derselbe Körper entsteht auch nach Liebermann[3]) durch Erhitzen einer Lösung von Resorcin in mit salpetriger Säure versetzter Schwefelsäure. In diesem Falle entsteht zunächst Nitrosoresorcin, welches sich mit Resorcin zu Azoresorcin kondensirt. Durch Abspalten von Wasser wird aus dem letzteren Azoresorufin gebildet. Auf derselben Reaktion beruhen die beiden Darstellungsmethoden.

---

[1]) Ann. 162, 274; Ber. (1881) 14, 530; H. Brunner und Ch. Krämer. Ber. (1884) 17, 1847. — [2]) Ann. 162, 274 ff. — [3]) Ber. (1874) 7, 247, 1099.

welche von Bindschedler und Busch[1]) in dem jetzt erloschenen deutschen Patent Nr. 14622 angegeben sind. Brunner[2]) erhielt denselben Körper auch durch Erhitzen von Resorcin mit Nitrobenzol und Schwefelsäure. Im letzteren Falle war die Ausbeute nur ganz gering. Als Nebenprodukt bildet sich p-Amidophenolsulfosäure.

Darstellung. Nach dem Patent von Bindschedler und Busch (s. o.) verfährt man nach einer der beiden folgenden Methoden:

a) In 50 kg mit salpetriger Säure gesättigter Schwefelsäure werden 10 kg Resorcin eingetragen; die Lösung wird auf ca. 100° erwärmt und der Azokörper mit Wasser ausgefällt.

b) Man löst 10 kg Resorcin in 90 Liter Alkohol, versetzt mit so viel Natronlauge, als zur Bildung von Mononatriumresorcin nöthig ist, und fügt 10 kg Amylnitrit hinzu. Die sich abscheidende Nitrosonatriumverbindung wird trocken mit dem halben Gewicht Resorcin gemischt, in 10 Gewichtstheile koncentrirter Schwefelsäure eingetragen und etwa eine Stunde auf 100° erwärmt. Die Reaktionsmasse wird mit Wasser ausgefällt.

Nitrosoresorcin kann durch andere Nitrosoverbindungen, z. B. Nitrosophenol, ersetzt werden.

Das Azoresorufin bildet im amorphen Zustande ein rothbraunes Pulver, das in Wasser und Aether unlöslich, in Alhohol schwer löslich ist. Von koncentrirter Schwefelsäure wird es mit blauvioletter Farbe gelöst. Alkalien, besonders in alkoholischer Lösung, liefern karmoisinrothe, prachtvoll zinnoberroth fluorescirende Flüssigkeiten, deren Farbenintensität so bedeutend ist, dass das Azoresorufin eines der empfindlichsten Reagentien auf Alkalien ist. Aus Salzsäure vom spec. Gew. 1,13 krystallisirt es in kleinen, prismatischen, granatrothen Krystallen.

Das Azoresorufin ist nach Benedikt[3]) zum Färben nicht geeignet, weil es die erwähnten Färbungen nur in den neutralen oder alkalischen Lösungen seiner Salze zeigt. Auf Wolle und Seide giebt es selbst aus ganz schwach sauren Lösungen nur ein schmutziges Braun. Dagegen ist das durch Bromiren des Azoresorufins erhaltene Resorcinblau ein schöner Farbstoff.

Resorcinblau [Bi], [Kern und Sandoz].

Dieser auch unter dem Namen fluorescirendes Blau [Bi] in den Handel kommende Farbstoff bildet das Salz (besonders Ammoniaksalz) des Hexabromazoresorufinbromhydrats[4]): $C_{24}H_{10}Br_6N_2O_7.HBr$, welches durch Versetzen der alkalischen Lösung

---

[1]) D. R.-P. Nr. 14622 vom 30. December 1880; Ber. (1881) **14**, 1589; vergl. Fèvre, Compt. rend. **96**, 790; Ber. (1883) **16**, 1101. — [2]) Ber. (1882) **15**, 174; (1884) **17**, 1850. — [3]) Die künstlichen Farbstoffe S. 171. — [4]) H. Brunner und Ch. Krämer, Ber. (1884) **17**, 1863.

des Azoresorufins mit so viel Brom, bis die Flüssigkeit danach riecht und sich ein brauner Niederschlag bildet, erhalten wird. Man thut gut, etwas zu erwärmen. Nach dem Patent von Bindschedler und Busch werden alkalische Lösungen von Azoresorufin und Brom zusammengegossen und angesäuert, wodurch der Farbstoff sich abscheidet. Der Niederschlag wird abfiltrirt, und mit Wasser ausgewaschen.

Das Produkt bildet eine rothe, amorphe Masse, die sich in Alkohol zu einer violetten, prachtvoll blutroth fluorescirenden Flüssigkeit löst. Bei 100° scheint es sich theilweise zu zersetzen. Der Farbstoff selbst (Salze des Hexabromazoresorufinbromhydrats, besonders das Ammoniaksalz) besteht aus einer zehnprocentigen, mit grün glänzenden Krystallnadeln durchsetzten Paste. Der Farbstoff löst sich schwer in Wasser und absolutem Alkohol, leichter in 50procentigem Alkohol und liefert Lösungen, die im durchfallenden Lichte blau, im auffallenden roth fluoresciren. Starke Säuren, wie Salzsäure und Schwefelsäure, fällen die freie Säure als braunrothes Pulver aus.

Das Färben von Seide mit Resorcinblau geschieht aus gebrochenem Bastseifenbade oder aus neutralen Seifenbädern. Zur Avivage kann Weinsäure oder Schwefelsäure verwendet werden.

Die auf Seide oder Wolle erzielte Farbe ist ein Blau mit einer geringen Beimengung von Roth und Grau und ausgezeichneter rother Fluorescenz, welche bei künstlichem Licht noch mehr hervortritt. Es ist vollständig licht-, wasch- und säureecht.

Durch Kombination von Resorcinblau mit gelben Farbstoffen kann man ein schönes Olive mit lebhafter braunrother Fluorescenz erzeugen.

Auf der Faser wird der Farbstoff an seiner Fluorescenz und der Unempfindlichkeit gegen verdünnte Schwefelsäure erkannt. Ammoniak und Alkalien ziehen ihn mit blauer Farbe und rother Fluorescenz ab.

Lakmoïd: $C_{12}H_9NO_4$ (?).

Ueber ein von dem vorigen verschiedenes Resorcinblau berichteten R. Benedikt und P. Julius[1]). Dasselbe entsteht durch Erhitzen von Resorcin mit salpetrigsaurem Natron auf 130°.

Ein drittes Resorcinblau ist in dem jetzt erloschenen Patent Nr. 40372 (vom 7. September) von Haydn Mozart Baker beschrieben.

---

[1]) Ber. (1884) 17, Ref. 492; vergl. M. C. Traub und C. Hock, Ber. (1884) 17, 2615.

Die Erfindung bezweckt die Umwandlung des unter der Formel $C_6H_4(OH)_2$ bekannten Resorcins in Resorcinblau, dessen empirische Formel $C_{18}H_{12}N_2O_6$ lautet und welches hauptsächlich zum Färben verwendet wird.

Zu einer in einem passenden Gefäss befindlichen Menge Resorcin wird eine wässerige, Ammoniumhydrat im Ueberschuss enthaltende Lösung zugesetzt, um ersteres aufzulösen. Zu dieser Ammoniakresorcinlösung fügt man am besten eine Lösung von Ammoniakkupferkarbonat hinzu, deren Gewicht gleich oder nahezu gleich ist demjenigen des verwendeten Resorcins. Eine grössere Menge ist überflüssig, während ein geringerer Betrag eine Verzögerung im Processe hervorruft.

In die gemischte Lösung von Ammoniakresorcin und Ammoniakkupferkarbonat wird nun eine Kupferplatte eingetaucht, und zwar geschieht dies in der Weise, dass eine auf einer langsam rotirenden Welle sitzende Kupferscheibe mit ihrem unteren Theil so weit in die Lösung eintaucht, als ohne Beeinträchtigung der rotirenden Bewegung der Scheibe möglich ist. Das Eintauchen der Kupferscheibe oder Platte in die Lösung kann selbstredend auch durch jede andere mechanische oder mit der Hand getriebene Vorrichtung erfolgen; auch ist das Ammoniakkupferkarbonat nicht wesentlich, wenn kupferne Platten oder Scheiben angewendet werden, jedoch werden durch die Verwendung desselben die Reaktionen beschleunigt.

Während der Dauer der oben beschriebenen Operation wird von Zeit zu Zeit Ammoniakwasser zugesetzt, um die Lösung alkalisch zu halten und den durch Verflüchtigung verursachten Verlust auszugleichen.

Die hierbei eintretenden chemischen Veränderungen bestehen in Molekulartranspositionen unter den Resorcingruppen, der primären Bildung von Kupferammoniak, der sekundären Kombination von Kupferammoniak und Resorcin, der Elimination von Wasser und der Herstellung von Amiden, indem 2 Mol. der letzteren Verbindung in Kombination mit den Resorcinresten treten an Stelle der verdrängten Wasserstoffatome.

Die Bewegung des metallischen Kupfers von der Lösung durch die Luft und wieder zurück erzeugt Kupferammoniak und bildet eine Lösung, welche auf das Resorcin wirkt wie eine Batterie, welche die chemische Kombination zweier Amidogruppen erzeugt. Um sich zu vergewissern, dass die Umwandlungen vollständig sind, wird ein kleiner Theil der nach oben beschriebener Methode behandelten Lösung aus dem Gefäss abgelassen und bei einer nicht über 100° C. hohen Temperatur bis zur Trockenheit verdampft. Der trockene Rückstand wird dann mit lauwarmem Wasser zersetzt, welches das etwa nicht umgewandelte Resorcin auflöst und eine Lösung bildet, welcher dann eine kleine Quantität Aether oder Alkohol zugesetzt wird; hierzu fügt man etwas Natriumnitrat mit einer hinreichenden Menge Chlorwasserstoffsäure, um die Salpetersäure aus dem Natriumnitrat frei zu machen.

Diese Operation und die darauf folgende Reaktion ergeben ein gelbes Trinitroresorcin, wenn die gemischte wässerige, ätherische oder alkoholische Lösung freies, nicht umgewandeltes Resorcin enthält.

Statt der obigen Probe kann man zu der vorerwähnten wässerigen Lösung eine verdünnte Lösung von Ferrichlorid zusetzen, welche, wenn noch freies Resorcin vorhanden ist, eine dunkelviolette Färbung hervorruft.

Mit Hülfe jeder dieser oder beider Proben kann man sich schnell davon überzeugen, ob der Process so weit gediehen ist, dass kein freies oder nicht transformirtes Resorcin mehr vorhanden ist.

Die Lösung wird zuerst durch Zusatz einer verdünnten Säure neutralisirt; am besten nimmt man hierzu, nachdem die Lösung gekocht ist,

Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure (im Ueberschuss). Der Farbstoff schlägt sich beim Erkalten nieder und kann dann filtrirt werden, oder die oben schwimmende Flüssigkeit wird abgegossen, die Farbe gesammelt und getrocknet.

Hiermit ist die Herstellung des für gewöhnlich im Handel vorkommenden Farbstoffs beendet.

Der Erfinder hat in der Praxis gefunden, dass, nachdem die Umsetzungen vollendet sind, die Absonderung des Farbstoffs vollkommener ist, wenn eine Zinkplatte in die Lösung getaucht wird, bis alles Kupfer sich niedergeschlagen hat; dies Verfahren ist jedoch nicht unumgänglich erforderlich oder unentbehrlich, aber vorzuziehen. Wird dieser Weg eingeschlagen, so empfiehlt es sich, nach der Fällung des Kupfers die Lösung, welche die Farbe mit dem Ammoniakzinkoxyd und dem Ammoniakzinkkarbonat enthält, zu filtriren, dann verdünnte Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure im Ueberschuss zuzusetzen und hierauf zu kochen.

Nach dem Erkalten schlägt der Farbstoff sich nieder und kann durch Filtriren oder Abgiessen gewonnen werden. Die Farbe wird hierauf getrocknet und ist dann zum Gebrauch fertig. Diese Farbe ist das den Gegenstand dieser Erfindung bildende Resorcinblau und ist in jeder Beziehung dieselbe wie die früher beschriebene.

Soll der Farbstoff sehr rein sein, so wird er in verdünntem Ammoniakwasser wieder aufgelöst und die Lösung mit Säure versetzt und gekocht, worauf der Farbstoff sich dann in einem reineren Zustande wieder niederschlägt; dieser letzte Vorgang ist im Wesentlichen nur eine Wiederholung des oben beschriebenen Schlussverfahrens.

Statt der oben beschriebenen Prüfungsmethode kann man auch folgende anwenden:

Man nehme einen Theil der Lösung, neutralisire mit Säure, koche und filtrire den daraus resultirenden Niederschlag und setze dem Farbstoff, während er sich noch auf dem Filter befindet, eine kalte Lösung von Ammoniumkarbonat zu; wenn die Lösung das Filter passirt und während sie sich in der Probirröhre oder einem anderen Behälter befindet, einen grünlichen Schimmer zeigt, so muss die Operation noch fortgesetzt werden. Wird dem Ammoniumkarbonat dagegen eine blauschwarze Färbung mitgetheilt, so können die Umsetzungen als vollendet betrachtet werden.

Zu bemerken ist hierbei jedoch noch, dass, wenn die Ammoniumkarbonatlösung fast farblos durch das Filter geht, man dasselbe nicht weiter anwenden darf; man nimmt dann reines Wasser, bis die das Filter passirende Flüssigkeit eine indigoblaue Färbung annimmt.

Der Gebrauch von Wasser wird hierauf eingestellt und der auf dem Filter zurückbleibende Stoff durch Dampf getrocknet.

Der nach vorliegendem Verfahren hergestellte Farbstoff ist in Wasser oder in verdünnten Säuren fast ganz unlöslich. Mit koncentrirter Schwefelsäure löst er sich in der Kälte auf und bildet eine grüne Lösung, welche durch Verdünnung blau wird und schliesslich niederschlägt; durch Erhitzen dieser Lösung wird dagegen die Farbe zersetzt; mit koncentrirter Chlorwasserstoffsäure erhält man eine purpurrothe Lösung, welche nach einander grün und blau wird, je nach dem Grade der Verdünnung; schliesslich erfolgt dann ein Niederschlag.

Die obigen Angaben sind richtig, wenn die Farbe genau nach der vorliegenden Methode hergestellt wird; bei der Natur dieser letzteren und den je nach dem Sättigungsgrade der Lösung verschiedenen Substitutionspro-

dukten, sowie bei den Reagentien und Temperaturen, welche von dem Operirenden behufs Erlangung der Absonderung angewendet werden, kann es vorkommen, dass die obige Beschreibung dem diese Methode versuchenden Chemiker als nicht zuverlässig erscheine, und fügt der Erfinder noch folgende genauere Erklärungen hinzu:

Nach der Bildung der Farbe durch die oben beschriebenen Verfahren und nach der Fällung des Kupfers durch Zink wird man finden, dass die Lösung Farbe, Ammoniakzinkoxyd und Ammoniakzinkkarbonat enthält.

Wenn die oben bezeichnete Lösung mit einem beträchtlichen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure eine lange Zeit hindurch gekocht wird, so bildet die Farbe eine chemische Verbindung und wird dann in reinem Wasser löslich.

Dies ist ebenso der Fall, wenn die genannte Lösung mit einer Mischung von Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure und Aethyl- oder Methylalkohol gekocht wird; es bilden sich dann Aethyl- oder Methylprodukte, welche gleichfalls blaue Farbmittel bilden, aber mit anderen Eigenschaften behaftet sind wie die Originalfarbe.

Manche der obigen gleiche Substitutionen können besonders in Gegenwart von Zinksalzen gemacht werden; die Aethyl- und Methylsubstitutionen ergeben neue Strukturen, welche eine stärkere Affinität zur Baumwolle besitzen.

Braune Farbstoffe aus salpetriger Säure und den Monosulfosäuren von Phenolen.

D. R.-P. Nr. 40897 vom 5. Januar 1887. — Dr. Hans Jakob Walder in Unterstrass bei Zürich (Schweiz). — Verfahren zur Darstellung von braunen Farbstoffen durch Einwirkung von salpetriger Säure, bezw. Nitrit auf die Monosulfosäuren von Phenolen.

Farbstoff aus Phenolsulfosäure. Man erhitzt 1 Mol. Phenol mit 1 Mol. englischer Schwefelsäure von 66° B. auf 135° C., bis die Masse hellbraun ist, dann lässt man erkalten, verdünnt mit Wasser auf das doppelte Volumen, bringt diese Lösung auf eine Temperatur von 40 bis 45° C. und setzt dieser Flüssigkeit auf 1 Mol. Phenol nach und nach 1 Mol. festes Kalium- oder Natriumnitrit unter Umrühren hinzu, dabei darauf achtend, dass die Temperatur 50° C. nicht übersteigt. Ist alles Nitrit zugesetzt, so lässt man die breiige Masse erkalten und setzt hernach das 10- bis 15fache Volumen vollständig gesättigter Kochsalzlösung hinzu, rührt das Gemisch gut um und lässt es darauf mehrere Stunden ruhen.

Der ausgeschiedene Farbstoff wird abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, abgepresst und bei mässiger Temperatur getrocknet.

Der Farbstoff ist mit brauner Farbe in Wasser löslich.

Farbstoff aus β-Naphtolsulfosäure. Man erhitzt 1,5 Gewthle. β-Naphtol mit 1 Gewthl. englischer Schwefelsäure von 66° B. auf 160° C. unter Umrühren, bis die Masse mit bräunlicher Farbe in Wasser sich klar löst. Hierauf lässt man etwas erkalten, verdünnt mit Wasser auf das doppelte Volumen, erwärmt die Lösung auf 40 bis 50° C. und setzt auf 1 Mol. β-Naphtol 1 Mol. festes Kalium- oder Natriumnitrit unter fleissigem Umrühren nach und nach hinzu, dabei darauf achtend, dass die Temperatur 50° C. nicht übersteigt.

Wenn alles Nitrit zugesetzt ist, so lässt man erkalten und setzt zu der breiigen Masse das 10- bis 15fache Volumen vollständig gesättigter Kochsalzlösung hinzu, rührt die Flüssigkeit gut um und lässt hierauf mehrere Stunden ruhen; alsdann filtrirt man ab, wäscht den Niederschlag mit wenig kaltem Wasser aus, presst denselben ab und trocknet ihn bei mässiger Temperatur.

Der Farbstoff löst sich mit braunrother Farbe in Wasser.

Farbstoff aus Resorcinmonosulfosäure. Man erhitzt 11 Gewthle. Resorcin mit 10 Gewthn. englischer Schwefelsäure von 66° B. unter Umrühren auf 135° C., bis die Masse tief kirschroth gefärbt ist. Hierauf lässt man etwas abkühlen, verdünnt mit Wasser aufs doppelte Volumen und bringt die Lösung auf eine Temperatur von 40 bis 50° C. Sodann setzt man zu der Flüssigkeit auf 1 Mol. Resorcin nach und nach 1 Mol. festes Kalium- oder Natriumnitrit unter fortwährendem Umrühren hinzu, dabei darauf achtend, dass die Temperatur 50° C. nicht übersteigt. Ist alles Nitrit zugesetzt, so lässt man erkalten und setzt zu dem Brei ungefähr das 10- bis 15fache Volumen vollständig gesättigter Kochsalzlösung hinzu, rührt gut um, lässt mehrere Stunden ruhen; hierauf wird der Niederschlag abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen, abgepresst und getrocknet.

Der Farbstoff ist mit brauner Farbe löslich. Auf gleiche Weise lassen sich aus anderen Phenolen Farbstoffe erzeugen.

I. Eigenschaften des Farbstoffs aus Phenolsulfosäure. Der Farbstoff aus Phenolsulfosäure ist in Wasser leicht löslich mit brauner Farbe. In Schwefelsäure, sowohl koncentrirter wie verdünnter, ist der Farbstoff leicht löslich; in ersterer mit dunkelbrauner, in letzterer mit brauner Farbe. Salpetersäure (koncentrirte) löst den Farbstoff sehr leicht, während koncentrirte Salzsäure nur wenig davon aufnimmt.

Die Alkalilösungen, Natronlauge, Sodalösung, Ammoniak lösen den Farbstoff sehr leicht mit gelbbrauner Farbe.

In Alkohol ist der Farbstoff ziemlich leicht löslich.

Wird die wässerige Lösung des Farbstoffs mit Alaunlösung versetzt, so entsteht eine braune, milchige Trübung. Beim Hinzufügen von Chlorbaryumlösung scheidet sich der Farbstoff in braunen Flocken aus, ebenso fällt Bleiacetat einen dunkelbraunen, flockigen Niederschlag. Beim Hinzusetzen von Gerbsäurelösung wird keine Veränderung bemerkt, ebenso wird die Lösung durch Eisenvitriol nicht verändert, während Eisenoxydsulfat den Farbstoff in braunen, Eisenchlorid denselben in rothbraunen Flocken fällt. Zinnchlorid, zu der wässerigen Lösung gesetzt, bewirkt eine braune Trübung; Zinnchlorür scheidet dagegen einen schmutziggrünen Niederschlag aus. Kalkwasser verändert die Lösung nicht.

Schwefelammonium färbt die Lösung etwas gelber. Zinkstaub und Schwefelsäure entfärben die Farbstofflösung.

Beim Zusetzen von Chlorkalklösung scheidet sich ein brauner Niederschlag aus, der beim Erwärmen langsam entfärbt wird.

Seide wird in angesäuertem Wasser vom Farbstoff egal gefärbt. Baumwolle färbt sich, mit Alaun, Tannin oder Eisenoxydsulfat gebeizt, in braunen Tönen. Das Ausfärben hat sehr langsam zu geschehen.

II. Eigenschaften des Farbstoffs aus β-Naphtolsulfosäure. Der Farbstoff aus β-Naphtolsulfosäure ist in Wasser mit braunrother Farbe

leicht löslich; von Essigsäure wird derselbe ebenfalls leicht gelöst mit braunrother Farbe. Schwefelsäure löst den Farbstoff leicht, koncentrirte mit dunkelvioletter, verdünnte mit braunrother Farbe. In koncentrirter Salpetersäure löst sich der Farbstoff leicht mit braunrother Farbe. Koncentrirte Salzsäure löst wenig, verdünnte Salzsäure dagegen mehr von dem Farbstoff.

In Alkalien, Natronlauge, Sodalösung, Ammoniak löst sich der Farbstoff leicht mit gelbgrünbrauner Farbe auf.

Alkohol nimmt den Farbstoff leicht auf mit braunrother Farbe.

Aus der wässerigen Lösung fällt Alaun beim Kochen einen braunen Niederschlag; Chlorbaryum zu der wässerigen Lösung gesetzt, scheidet violettbraune Flocken aus. Wird die wässerige Lösung mit Bleiacetat gekocht, so entsteht eine braune Fällung. Beim Hinzufügen von Gerbsäure ist keine Veränderung bemerkbar. Eisenvitriol färbt die Lösung des Farbstoffs gelbbraun; auf Zusatz von Eisenoxydsulfat wird dagegen ein brauner Niederschlag ausgeschieden, ebenso entsteht beim Hinzufügen von Eisenchlorid ein schwarzbrauner Niederschlag. Kocht man die wässerige Lösung mit Zinnchlorid, so entsteht eine schwarzbraune Fällung. Wird Zinnchlorür zu der wässerigen Lösung zugesetzt, so entsteht erst eine gelbbraune, dann nach und nach eine dunkelgrüne Trübung. Kalkwasser färbt die Lösung gelbbraun. Wird die Lösung mit Chlorkalklösung versetzt, so tritt allmählich Entfärbung ein. Schwefelammonium zur Farbstofflösung gesetzt, färbt dieselbe nach und nach schmutziggrün. Beim Hinzufügen von Zinkstaub und Schwefelsäure wird die Farbstofflösung rasch entfärbt.

Der Farbstoff färbt Seide in angesäuertem Wasser; Baumwolle vermag den Farbstoff nicht gut zu fixiren.

III. Eigenschaften des Farbstoffs aus Resorcinsulfosäure. Der Farbstoff löst sich in Wasser leicht mit chocoladebrauner Farbe; Essigsäure löst den Farbstoff leicht mit gelbbrauner Farbe. In koncentrirter Schwefelsäure ist der Farbstoff leicht löslich mit brauner Farbe, etwas weniger leicht in verdünnter. Salzsäure löst den Farbstoff sehr schwer. Von koncentrirter Salpetersäure wird der Farbstoff leicht gelöst mit braunrother Farbe.

Die Alkalien, Natronlauge, Sodalösung, Ammoniak lösen den Farbstoff leicht mit dunkelbraunrother Farbe. In Alkohol ist der Farbstoff leicht löslich mit gelbbrauner Farbe.

Wird die wässerige Lösung des Farbstoffs mit Alaunlösung versetzt, so entsteht nach und nach ein brauner Niederschlag; setzt man Baryumchlorid zur Lösung, so scheidet sich ein brauner Niederschlag aus, ebenso wird der Farbstoff durch Bleiacetat in dunkelbraunen Flocken gefällt. Eisenchlorid scheidet einen dunkelbraunen Niederschlag aus, und Eisenoxydsulfat giebt eine schwarzbraune, milchige Trübung; dagegen ist beim Versetzen der Lösung mit Eisenvitriol keine Einwirkung bemerkbar, ebenso wenn Gerbsäure hinzugefügt wird. Wird die Farbstofflösung mit Kalkwasser versetzt, so färbt sich dieselbe dunkelrothbraun. Vermischt man die wässerige Lösung mit Zinnchlorid, so entsteht eine milchige, braune Trübung, während Zinnchlorür einen braunen Niederschlag ausscheidet.

Beim Zusatz von Schwefelammonium zur Farbstofflösung ist keine Veränderung wahrnehmbar. Zinkstaub und Lauge oder Zinkstaub und Säure zur Farbstofflösung gesetzt, entfärben dieselbe rasch. Auf Zusatz von Chlorkalklösung zur Farbstofflösung scheidet sich ein chocoladebrauner Niederschlag aus, der beim Anwärmen langsam entfärbt wird.

Seide wird auf angesäuertem Wasser vom Farbstoff egal gefärbt; Baumwolle, mit Alaun, Tannin oder Eisenoxydsulfat gebeizt, wird vom Farbstoff braun gefärbt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von salpetriger Säure, bezw. Nitriten auf die Monosulfosäuren von Phenol, β-Naphtol oder Resorcin, darin bestehend, dass man letztere mit englischer Schwefelsäure von 66° B. erhitzt, die abgekühlte Masse mit Wasser auf das doppelte Volumen bringt, diese Lösung auf 45 bis 50° C. erwärmt und derselben festes Kalium- oder Natriumnitrit zusetzt, darauf dem abgekühlten Brei das 10- bis 15fache Volumen vollständig gesättigter Kochsalzlösung zuführt, dann den ausgeschiedenen Farbstoff mit kaltem Wasser auswäscht und bei mässiger Temperatur trocknet.

---

14. Farbstoffe unbekannter Konstitution.

a) Farbstoffe, erhalten durch Einwirkung einer in alkoholischer Gährung befindlichen Zuckerlösung auf aromatische Verbindungen.

Unter diesem Titel hatte Johann Henri Loder in Amsterdam eine Reihe von Patenten in Deutschland angemeldet. Dieselben besitzen keinen technischen Werth und sind bereits erloschen. Es dürfte genügen, hier die Titel und Patentansprüche, welche einen Extrakt aus den Patentbeschreibungen bilden, anzuführen.

P. R. Nr. 23962 vom 25. Oktober 1882 ab. — Verfahren zur Bereitung von Farbstoffen durch Einwirkung einer in alkoholischer Gährung befindlichen Zuckerlösung auf aromatische Verbindungen.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung eines Farbstoffs durch Behandeln von ca. 1000 g in Gährung überzuführenden Zuckers mit 10 g trockenem Extrakt von Orseille, 5 g Salpeter und 25 g Moringerbsäure und der entsprechenden Quantität Schwefel- oder Weinsäure, um Seide oder andere Stoffe rosa oder violettroth zu färben.

2. Das Verfahren zur Herstellung eines Farbstoffs durch Behandeln von ca. 1000 g in Gährung überzuführenden Zuckers mit 5 g Resorcin, 5 g Salpeter, 5 g Weinsäure oder Schwefelsäure und 10 g trockenem Extrakt von Orseille, um Seide oder andere Stoffe hellroth zu färben.

3. Das Verfahren zur Herstellung eines Farbstoffs durch Behandeln von ca. 1000 g in Gährung überzuführenden Zuckers mit 4 g Trinitroresorcin und 10 g Orseille, um Seide oder andere Stoffe kirschroth zu färben.

4. Das Verfahren zur Herstellung eines Farbstoffs durch Behandeln von ca. 1000 g in Gährung überzuführenden Zuckers mit 10 g Orseille, 6 g Paramononitrophenol, 12 g Moringerbsäure und bis zu 1 g Eisenoxyd, um Seide und andere Stoffe braunroth zu färben.

5. Die Herstellung von Farbstoffen durch Zusammenstellung der in den vorhergehenden Nummern angeführten chemischen Verbindungen, um Seide oder andere Stoffe in verschiedenen Nüancen zu färben.

D. R.-P. Nr. **26015** vom 3. August 1883 ab. Erstes Zusatzpatent zu Nr. 23962. — Neuerungen in dem Verfahren zur Bereitung von Farbstoffen durch Einwirkung einer in alkoholischer Gährung befindlichen Zuckerlösung auf aromatische Verbindungen.

Patentansprüche: Bei dem Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen aus einer Zucker- oder Fruchtmaische:

1. Die Verwendung von Sulfocyankalium, um von dem Schwefelgehalt der Eiweissstoffe unabhängig zu sein, und die Beimengung von 1 g Betaïn oder 0,5 g Acetaldehyd zur Darstellung des Seide braunroth färbenden Farbstoffs, wenn 1 g Sulfocyankalium bei 2,5 g Moringerbsäure zur Verwendung kommt.

2. Die Verwendung des weinsauren Eisenoxyds als Eisensalz speciell 1,5 g bei 1000 g Zucker oder 0,75 g weinsaures Eisenoxyd und 0,75 g weinsaure Thonerde bei 1000 g Zucker, bei gleichzeitiger Verwendung kalkreicher Hefe.

P. R. Nr. **29990** vom 9. Februar 1884 ab. Zweiter Zusatz zum Patent Nr. 23962. — Neuerungen in dem Verfahren zur Bereitung von Farbstoffen durch Einwirkung einer in alkoholischer Gährung befindlichen Zuckerlösung auf aromatische Verbindungen.

Patentansprüche: 1. Das Verfahren zur Herstellung einer Farbstofflösung durch Behandeln von ca. 1000 g in Gährung überzuführenden Zuckers mit 5,6 g Resorcin, 17,3 g Orceïn, 11,3 g Salpeter und 15 g Weinsäure oder Schwefelsäure.

2. Das Verfahren zur Herstellung einer Farbstofflösung durch Behandeln von ca. 1000 g in Gährung überzuführenden Zuckers mit 6,3 g Trinitroresorcin und 7,8 g Orceïn.

3. Das Verfahren zur Herstellung einer Farbstofflösung durch Behandeln von ca. 1000 g in Gährung überzuführenden Zuckers mit 9,7 g Orceïn, 9,7 g Salpeter, 7,4 g Maclurin, 3 g Sulfocyankalium, 1,5 g weinsaurem Eisen und 15 g Weinsäure.

4. Das Verfahren zur Herstellung einer Farbstofflösung durch Behandeln von ca. 1000 g in Gährung überzuführenden Zuckers mit 4,3 g Orthomononitrophenol, 9,7 g Orceïn, 3 g Sulfocyankalium, 6,1 g Salpeter, 1,5 g weinsaurem Eisen und 15 g Weinsäure.

5. Das Verfahren zur Herstellung einer Farbstofflösung durch Behandeln von ca. 1000 g in Gährung überzuführenden Zuckers mit 4,8 g Orseille, 4,3 g Orthomononitrophenol, 7,5 g Maclurin, 9,1 g Sulfocyankalium, 4,7 g Salpeter, 1,5 g weinsaurem Eisen und 15 g Weinsäure.

6. Das Verfahren zur Herstellung einer Farbstofflösung durch Behandeln von ca. 1000 g in Gährung überzuführenden Zuckers mit 9,7 g Salpeter,

7,4 g Maclurin, 3 g Sulfocyankalium, 1,5 g weinsaurem Eisen, 15 g Weinsäure und 7,5 g Quercetin.

7. Das Verfahren zur Herstellung einer Farbstofflösung durch Behandeln von ca. 1000 g in Gährung überzuführenden Zuckers mit 9,7 g Salpeter, 7,4 g Maclurin, 3 g Sulfocyankalium, 1,5 g weinsaurem Eisen, 15 g Weinsäure und 15 g Quercetin.

8. Das Verfahren zur Herstellung einer Farbstofflösung durch Behandeln von ca. 1000 g in Gährung überzuführenden Zuckers mit 3 g Sulfocyankalium, 6,1 g Salpeter, 15 g Weinsäure, 1,5 g weinsaurem Eisen, 4,8 g Orceïn und 7,5 g Quercetin.

9. Das Verfahren zur Herstellung einer Farbstofflösung durch Behandeln von ca. 1000 g in Gährung überzuführenden Zuckers mit 3 g Sulfocyankalium, 6,1 g Salpeter, 15 g Weinsäure, 1,5 g weinsaurem Eisen und 15 g Quercetin.

10. Das Verfahren zur Herstellung einer Farbstofflösung durch Behandeln von ca. 1000 g in Gährung überzuführenden Zuckers mit 4 g Orthomononitrophenol, 7,5 g Maclurin, 9,1 g Sulfocyankalium, 4,7 g Salpeter, 15 g Weinsäure, 1,5 g weinsaurem Eisen und 7,5 g Quercetin.

11. Die Herstellung von Farbstofflösungen durch Kombination der in den vorhergehenden Ansprüchen angeführten chemischen Verbindungen, um Seide oder andere Stoffe in verschiedenen Nüancen zu färben.

P. R. Nr. 30363 vom 19. Juni 1884. Drittes Zusatzpatent zu Nr. 23962. — Neuerung in dem Verfahren zur Bereitung von Farbstoffen durch Einwirkung einer in alkoholischer Gährung befindlichen Zuckerlösung auf aromatische Verbindungen.

Patentanspruch: Bei dem im Patent Nr. 23962 und seinen Zusätzen gekennzeichneten Verfahren zur Bereitung von Farbstoffen aus aromatischen Verbindungen durch Einwirkung, einer in alkoholischer Gährung befindlichen Zuckerlösung auf andere aromatische Verbindungen die Modifikation, wonach die Kalisalze theilweise durch Ammoniumsalze und das Katechin oder Phoroglucin, ebenso das Orceïn durch Sulfocyansäure und Salpetersäure ersetzt werden, im Wesentlichen nach den in der Beschreibung angegebenen Verhältnissen.

D. R.-P. Nr. 33535 vom 29. November 1884. Vierter Zusatz zu Nr. 23962. — Verfahren zur Bereitung von Farbstoffen durch Einwirkung einer in alkoholischer Gährung befindlichen Zuckerlösung auf aromatische Verbindungen.

Patentanspruch: Bei dem durch Patent Nr. 23962 geschützten Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung einer in alkoholischer Gährung befindlichen Zuckerlösung auf aromatische Verbindungen der Ersatz von Sulfocyansäure durch Ferrocyansäure und die Anwendung von Dinitrophenol statt katechinartiger Verbindungen nach den angegebenen Verhältnissen.

b) Blaue Farbstoffe aus Kondensationsprodukten von Acetonen mit Dimethylanilin.

Derartige Verbindungen werden in der deutschen Patentschrift Nr. 32008 der Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris beschrieben.

Dieses vom 24. Juli 1884 datirende, jetzt aber erloschene Patent lautet: Zur Darstellung blauer und violetter Farbstoffe benutzen wir das Reaktionsprodukt des Dimethylanilins auf die Acetone als Rohstoff. Eins dieser Produkte ist bereits vorhanden, es bildet sich bei der Fabrikation des Dimethylanilins.

Um diese Reaktionsprodukte direkt herzustellen, verfahren wir nach den von Doebner gemachten Angaben: wir erhitzen 2 Mol. Dimethylanilin und 1 Mol. Aceton mit Chlorzink im Autoklaven auf 150 bis 200° C.

Nach der Reaktion werden das Dimethylanilin und das Aceton, welche im Ueberschuss vorhanden sind, durch einen Wasserdampfstrom ausgeschieden. Der ölartige Rückstand wird durch Krystallisation aus Petroleum gereinigt. Das Aceton kann durch seine Homologen der Fettreihe ersetzt werden.

Die auf diese Weise erhaltenen Kondensationsprodukte besitzen die Eigenschaft, sich durch einfache Oxydation in Farbstoffe zu verwandeln.

Beispiel: 100 kg der durch die Einwirkung des Acetons auf das Dimethylanilin erhaltenen Base, 112 kg Salzsäure und 500 kg Essigsäure werden gemischt und mit 800 Liter Wasser verdünnt. Dann fügt man 85 kg Bleisuperoxyd hinzu, welches vorher in Wasser fein vertheilt ist. Der Farbstoff entwickelt sich augenblicklich in der Kälte, man scheidet zuerst das Blei durch schwefelsaures Natron aus und fällt ihn dann durch eine Mischung von Chlorzink und Kochsalz. Sämmtliche auf diese Weise erhaltenen Farbstoffe sind in Wasser löslich, färben Wasser jedoch sehr wenig, dagegen gebeizte Baumwolle und Seide in glänzenden Farben. Die von den Ketonen der Fettreihe stammenden Farbstoffe besitzen rein blaue Nüancen, die unter sich übrigens sehr ähnlich sind.

c) Kondensationsprodukte von Hydrazoverbindungen mit aromatischen Nitrosoverbindungen.

D. R.-P. Nr. 40369 vom 13. Juni 1886. Erloschen. — Dr. Benno Homolka. — Verfahren zur Darstellung von blauen, blaugrünen und violetten Farbstoffen durch Kondensation von aromatischen Hydrazoverbindungen mit aromatischen Nitrosoverbindungen.

Die meinem Verfahren zu Grunde liegende Reaktion besteht darin, dass, wenn man eine aromatische Nitrosoverbindung mit einer aromatischen Hydrazoverbindung in Gegenwart eines Kondensationsmittels erhitzt, Farbstoffe entstehen. Als Kondensationsmittel eignet sich am besten wässerige oder gasförmige Salzsäure.

I. Aromatische Hydrazoverbindungen und die Nitrosoverbindungen der ein- und mehrwerthigen Phenole. a) Hydrazobenzol und Paranitrosophenol. Ein inniges Gemenge von Hydrazobenzol und

Paranitrosophenol wird allmählich in 10 bis 15 Thle. mässig koncentrirter Salzsäure eingetragen, oder man löst das Nitrosophenol in der Salzsäure auf und trägt das Hydrazobenzol ein. In beiden Fällen wird entweder im offenen Gefäss zum Sieden oder im geschlossenen Gefäss auf 100 bis 105° so lange erhitzt, bis die Farbe der Flüssigkeit rein tiefblau geworden ist. Die Lösung enthält nun das salzsaure Salz der neuen Farbbase. Durch Zusatz von Alkalisulfat oder von verdünnter Schwefelsäure entfernt man das aus einem etwaigen Ueberschuss von Hydrazobenzol entstandene Benzidin (dasselbe wird als unlösliches Sulfat gefällt), übersättigt nach dem Abfiltriren mit Alkali und extrahirt die Farbbase mit Aether. Die ätherische Lösung zeigt im durchfallenden Licht die rothe Farbe des Eosins und fluorescirt im reflektirten Licht prachtvoll gelb; nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibt die Base als violettrothes Oel, welches nach längerem Stehen bei niedriger Temperatur krystallinisch erstarrt. Die Base löst sich leicht in Alkohol und Aether und ist unlöslich in Wasser.

Die Salze der Farbbase sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, die Lösungen sind im durchfallenden Licht rein blau und fluoresciren roth; sie zeigen ein charakteristisches Absorptionsspektrum, welches aus drei Streifen besteht, deren Lagen für das salzsaure Salz in wässerig-alkoholischer Lösung folgenden Schwingungszahlen (n) bezw. Wellenlängen (λ) entsprechen:

	n	λ
I. (roth)	2594	632,3
II. (gelb)	2728	581,1
III. (grün)	2870	540,1

Die Salze färben in schwach sauren Lösungen Wolle und Seide blauviolett.

Durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure oder mit Sulfurylchlorid kann man die Basis in eine Sulfosäure verwandeln, welche aus dem Blei- oder Barytsalz nach bekannten Methoden isolirt wird. Ihre wässerige Lösung färbt Wolle und Seide blau.

In derselben Weise wie Hydrazobenzol kondensiren sich auch Hydrazotoluole, Hydrazoxylole und alle anderen Hydrazokörper der aromatischen Reihe mit Nitrosophenol zu blauvioletten Farbstoffen. Zur Darstellung derselben verfährt man wie oben; sie färben Wolle und Seide in sauren Bädern.

b) Hydrazobenzol und Nitrosoresorcin. Beide kondensiren sich in der beschriebenen Weise zu einer in rothen Prismen krystallisirenden Basis, deren Salze violette Farbstoffe sind, die Wolle und Seide färben.

c) Hydrazobenzol und Nitroso-β-Naphtol. Der durch Kondensation beider auf obige Weise erhaltene Farbstoff, das salzsaure Salz einer orangegelben, krystallisirenden Basis, ist violettblau und zum Färben wie die vorigen verwendbar.

In b) und c) kann das Hydrazobenzol auch durch andere Hydrazoverbindungen ersetzt werden.

Alle nach obigem Verfahren erhaltenen Basen können nach bekannten Methoden in Sulfosäuren verwandelt werden, welch letztere Wolle und Seide färben.

II. Aromatische Hydrazoverbindungen und die Nitrosoverbindungen der tertiären aromatischen Basen. Hydrazobenzol und Nitrosodimethylanilin. Das Kondensationsprodukt beider erhält man nach der bei I. a) gegebenen Methode. Die Basis krystallisirt in kantharidenbraunen Prismen; ihre Lösungen sind eosinroth und fluoresciren gelb.

Die Salze sind blaugrün gefärbt; das Absorptionsspektrum des salzsauren Salzes in wässerig-alkoholischer Lösung besteht aus drei Streifen, entsprechend folgenden Schwingungszahlen (n) bezw. Wellenlängen (λ):

	n	λ
I. (roth)	2604	628,4
II. (gelb)	2738	577,4
III. (grün)	2849	547,0

Die Salze eignen sich wenig zum Blaugrünfärben von Wolle und Seide; sehr gut dagegen färbt die nach bekannten Methoden aus der Basis darstellbare Sulfosäure. Die wässerige Lösung derselben ist blau, zeigt rothe Fluorescenz und im Absorptionsspektrum folgende drei Bänder:

	n	λ
I. (roth)	2571	641,8
II. (gelb)	2709	587,1
III. (grün)	2858	573,3

Die Lösungen der Alkalisalze sind rothviolett und zeigen prachtvolle ziegelrothe Fluorescenz.

Die Sulfosäure färbt Wolle und Seide blau.

Zu analogen Farbstoffen gelangt man bei Anwendung von Hydrazobenzol und Nitrosodiäthylanilin, sowie durch Kondensation aller aromatischen Hydrazokörper mit den Nitrosoverbindungen der tertiären aromatischen Basen.

d) Phtalimidblau.

D. R.-P. Nr. 44268 vom 25. August 1887. Erloschen. — Dr. phil. Ludwig Reese. — Verfahren zur Darstellung von Phtalimidblau.

Die Herstellung des Farbstoffs geschieht im Wesentlichen durch Kondensation von Phtalimid und Resorcin mit koncentrirter Schwefelsäure, wodurch ein neuer Körper, genannt „Resorcinphtalimidinsulfosäure", entsteht, dessen Salze die Eigenschaft besitzen, sich mit Fasern jeder Art innig zu verbinden und zur Violett- und Blaufärbung verwendet werden.

Das besondere Verfahren zur Herstellung des neuen Körpers der „Resorcinphtalimidinsulfosäure" besteht in Folgendem: Phtalimid (1 Mol.) und Resorcin (2 Mol.) werden gut gemengt, mit ungefähr dem gleichen Gewicht koncentrirter Schwefelsäure durchgerührt und die sich schnell grünlichschwarz färbende Masse unter stetem Umrühren kurze Zeit auf 100° erhitzt, bis sie homogen und dünnflüssig geworden ist. Die erkaltete Schmelze wird zur Entfernung überschüssiger Schwefelsäure mit Wasser durchgerührt, in welchem die Resorcinphtalimidinsulfosäure unlöslich ist.

e) Thiamine.

D. R.-P. Nr. 45887 vom 30. Juli 1887. — C. Bennert. — Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen, blauen, organischen Farbkörpern durch Einwirkung von Schwefeldioxyd oder von schwefliger Säure auf aromatische Amine oder Gemische derselben bei höherer Temperatur mit oder ohne Zusatz von Nitro- oder Azoverbindungen.

Den Gegenstand dieser Erfindung bildet ein Verfahren zur Darstellung einer neuen Gruppe von schwefelhaltigen organischen Farbkörpern, Thiamine genannt, aus aromatischen Aminen. Dieselben entstehen bei Reaktionen zwischen der Schwefeldioxyd- (Schwefligsäure-) gruppe und einem aromatischen Amin oder einem Gemisch mehrerer aromatischer Amine, und zwar jedesmal dann, wenn man auf diese die Schwefeldioxydgruppe bei höherer Temperatur in geschlossenem Gefäss einwirken lässt.

Sowohl das Schwefeldioxyd wie die schweflige Säure, welche aus den schwefligsauren Salzen der Amine („Aminsulfite") oder den Verbindungen der Amine mit Schwefeldioxyd („Sulfitamine", siehe Schiff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 140, S. 125 und 126) oder aus Gemischen von Aminsalzen mit schwefligsauren Salzen unter den angegebenen Reaktionsbedingungen in Freiheit gesetzt werden, liefern mit den Aminen die Thiamine. Ebenso erhält man dieselben, wenn das Schwefeldioxyd oder die schweflige Säure den Aminen mechanisch beigemengt, oder wenn Schwefeldioxyd in die erhitzten Amine unter Druck eingeleitet wird.

Die für die Reaktion geeignetste Temperatur ist von etwa 240 bis 300° C. In einigen Fällen lässt sich die Reaktion auch bei niedrigeren Temperaturen, und zwar herunter bis zu 200° C., noch bewirken, wenn man sie in Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln, wie geschmolzenes Chlorkalcium, vor sich gehen lässt.

Die Thiamine bilden, mehr oder weniger stark, zumeist blau gefärbte Körper. Sie besitzen die ganz charakteristische Eigenschaft, in weitaus den meisten Lösungsmitteln unlöslich zu sein. Dem äusseren Habitus nach bilden sie eine amorphe Schmelze.

Man befreit die rohe Schmelze von den meisten Beiprodukten, indem man sie in angesäuertem Wasser auskocht, den abfiltrirten Farbkörper in koncentrirter Schwefelsäure in der Kälte löst und aus dieser Lösung durch Eingiessen derselben in Wasser wieder abscheidet.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Ausführung des Verfahrens auf die einfachste Weise, d. h. mit einem „Sulfitamin", erläutern.

Beispiele: I. Sulfitanilin (vergl. die obige Erklärung der Sulfitamine) wird in einem geschlossenen Gefäss mit oder ohne Bewegung äusserst langsam bis auf ungefähr 250° C. erhitzt. Der Druck im Gefäss steigt gewöhnlich auf 30 bis 40 Atmosphären, entsprechend der angewandten Substanzmenge, und wird schliesslich bei der Dampfspannung des Reaktionsgemisches stabil. Nachdem der Druck stabil geworden, setzt man das Erhitzen noch einige Stunden fort; im Ganzen erfordert die Operation ungefähr zehn Stunden. Diese Zeit, sowie der Druck hängen jedoch vollständig von der Menge und den Nebenumständen ab. Man hat während der Operation streng darauf zu achten, dass die Manometerverbindung sich nicht durch sublimirende Körper verstopft.

Die Reaktionsmasse wird mit angesäuertem Wasser ausgekocht und das abfiltrirte Produkt zur weiteren Reinigung in koncentrirter Schwefelsäure in der Kälte gelöst und durch Eingiessen der Lösung in Wasser wieder abgeschieden, welches Verfahren das Produkt in genügender Reinheit liefert.

II. Sulfitanilin wird mit einem Molekül Anilin, wie im Beispiel I. beschrieben, erhitzt und das Reaktionsprodukt zweckmässig wie dort behandelt.

III. Sulfitanilin wird mit zwei oder mehr Molekülen Anilin wie im Beispiel I. erhitzt und auch mit dem Reaktionsprodukt wie dort verfahren;

etwaiger Ueberschuss von Anilin wird vortheilhaft mit Wasserdampf abgeblasen.

Ich liess ferner das Schwefeldioxyd, wie auch die schweflige Säure unter den in diesen Beispielen beschriebenen Bedingungen auf eins der nachbenannten aromatischen Amine oder Gemische mehrerer derselben einwirken.

Anilin
para-Amidophenylsulfosäure,
meta-Nitranilin,
meta-Phenylendiamin,
para-Phenylendiamin,
ortho-Amidophenol,
para-Amidophenol,
meta-Amidobenzoësäure,
alpha-Naphtylamin,
Amidoazobenzol.

Die Ausbeute an Thiamin erscheint meist umgekehrt proportional dem Auftreten von ungefärbten Nebenprodukten. Die Bildung der letzteren lässt sich dadurch beschränken, dass man zum Reaktionsgemisch noch Nitro-, Azo-, Azoxy- oder Hydrazoverbindungen der aromatischen Amine zusetzt. Die Zufügung der Nitroverbindungen kann entweder gleich zu Anfang geschehen, oder während einer Unterbrechung des Processes. Die Verbindungen der übrigen Gruppen werden von Anfang an zugesetzt.

IV.	5	Gewichtstheile	Sulfitanilin,
	3	„	Anilin,
	2	„	Nitrobenzol

werden wie im Beispiel I. erhitzt und das Reaktionsprodukt wird ebenso behandelt.

V.	5	Gewichtstheile	Sulfitanilin,
	3	„	Anilin

werden wie unter I. erhitzt. Man unterbricht jedoch die Operation nach einiger Zeit, setzt 2 Gewichtstheile Nitrobenzol hinzu und setzt das Erhitzen fort. Das Reaktionsprodukt wird zweckmässig wie unter I. von den Beiprodukten befreit.

VI.	5	Gewichtstheile	Sulfitanilin,
	1,5	„	Anilin,
	3	„	Azoxybenzol,
VII.	1	Gewichtstheil	Sulfitanilin,
	1	„	Azobenzol,
VIII.	1	„	Sulfitanilin,
	1	„	Hydrazobenzol

werden wie in I. erhitzt; das Reaktionsprodukt erleidet zweckmässig dieselbe Reinigung.

Mit den übrigen genannten aromatischen Aminen und Gemischen mehrerer derselben würden als Zusätze nach der in IV. und V. angegebenen Weise

Nitrobenzol,
ortho-Nitrophenol,
para-Nitrophenol,
meta-Nitrobenzoësäure und
alpha-Nitronaphtalin

und nach VI., VII. und VIII.

Azoxybenzol,
Azobenzol,
Hydrazobenzol,
para-Oxyazobenzol,
para-Dioxyazobenzol (symmetrisch) angewendet.

Zur Ausführung des Verfahrens durch Einleiten von Schwefeldioxyd in die erhitzten Amine unter Druck verfährt man auf folgende Weise:

IX. 25 Gewichtstheile Anilin,
45 „ Azobenzol

werden in einem geschlossenen Gefäss, welches mit einem zweiten geschlossenen Gefäss derart in Verbindung steht, dass dasselbe regulirt und abgestellt werden kann, erhitzt. Bei 205° C. beginnt man dann aus dem zweiten Gefäss 1 Mol. Schwefeldioxyd unter einem Druck von 25 bis 35 Atmosphären langsam in das geschmolzene Gemisch einzuleiten. Die Temperatur im Reaktionsgefäss steigt dabei und wird zweckmässig auf 205° C. gehalten. Nachdem alles Schwefeldioxyd eingeleitet, was ungefähr acht Stunden dauert, wird die Verbindung der beiden Gefässe abgestellt und das Reaktionsgemisch noch zwei Stunden lang auf ungefähr 245 bis 250° C. erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird zweckmässig wie in Beispiel I. behandelt.

Zur Ausführung des Verfahrens unter Anwendung von Gemischen aus Aminsalzen und schwefligsauren Salzen verfährt man nach folgenden Beispielen:

X. 20 Gewichtstheile salzsaures para-Phenylendiamin,
14,6 „ wasserfreies, schwefligsaures Natron,
35,5 „ para-Phenylendiamin

werden wie unter I. auf 240° C. erhitzt und das Reaktionsprodukt, wie dort angegeben, behandelt.

XI. 24 Gewichtstheile salzsaure meta-Amidobenzoësäure,
17,5 „ wasserfreies, schwefligsaures Natron,
54 „ meta-Amidobenzoësäure,
23 „ meta-Nitrobenzoësäure

werden wie unter I. auf 245° C. erhitzt und das Reaktionsprodukt, wie dort angegeben, behandelt.

XII. 20 Gewichtstheile p-Amidophenylsulfosäure,
18 „ Sulfitanilin,
11 „ Anilin

wurden zusammen in einem geschlossenen Gefäss vorsichtig auf 245° erhitzt. Zeit ungefähr sechs Stunden.

In den folgenden Beispielen ist die Behandlung stets wie in Nr. XII, nur in der Temperatur finden sich geringe Abweichungen.

XIII. 20 Gewichtstheile salzsaures m-Nitranilin,
17,5 „ wasserfreies, schwefligsaures Natron,
45 „ Nitranilin, Temp. 235°.

XIV. 20 Gewichtstheile salzsaures m-Phenylendiamin,
14,6 „ wassserfreies, schwefligsaures Natron,
35,5 „ m-Phenylendiamin, Temp. 240 bis 245°.

XV.	20	Gewichtstheile	salzsaures p-Phenylendiamin,
	14,6	„	wasserfreies, schwefligsaures Natron,
	35,5	„	p-Phenylendiamin, Temp. 240°.
XVI.	20	Gewichtstheile	salzsaures o-Amidophenol,
	17,5	„	wasserfreies, schwefligsaures Natron,
	45	„	o-Amidophenol,
	18	„	o-Nitrophenol, Temp. 245°.
XVII.	20	Gewichtstheile	salzsaures p-Amidophenol,
	17,5	„	wasserfreies, schwefligsaures Natron,
	45	„	p-Amidophenol,
	18	„	p-Nitrophenol, Temp. 240°.
XVIII.	20	Gewichtstheile	α-Sulfitnaphtylamin,
	16	„	α-Naphtylamin, Temp. 250°.
XIX.	20	Gewichtstheile	Sulfitamidoazobenzol,
	30	„	Amidoazobenzol, Temp. 230°.
XX.	24	Gewichtstheile	Sulfitanilin,
	28	„	Anilin,
	10	„	o-Nitrophenol, Temp. 245°.
XXI.	24	Gewichtstheile	Sulfitanilin,
	28	„	Anilin,
	10	„	p-Nitrophenol, Temp. 245°.
XXII.	24	Gewichtstheile	Sulfitanilin,
	28	„	Anilin,
	14	„	m-Nitrobenzoësäure, Temp. 245°.
XXIII.	28,8	Gewichtstheile	α-Sulfitnaphtylamin,
	20	„	α-Naphtylamin,
	12	„	α-Nitronaphtalin, Temp. 250°.
XXIV.	20	Gewichtstheile	Sulfitanilin,
	26	„	p-Oxyazobenzol, Temp. 245°.
XXV.	20	Gewichtstheile	Sulfitanilin,
	28	„	symmetr. Dioxyazobenzol, Temp. 245°.

Die Aufarbeitung der Produkte geschah genau so, wie oben angegeben worden ist. Nach der Behandlung mit koncentrirter Schwefelsäure wurden dieselben gewaschen, getrocknet und gepulvert.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen, organischen Farbkörpern durch Einwirkung entweder von Schwefeldioxyd oder von schwefliger Säure auf eins der nachfolgenden aromatischen Amine oder Gemische mehrerer derselben:

Anilin (siehe Beispiel I),
para-Amidophenylsulfosäure (siehe Beispiel XII),
meta-Nitranilin (siehe Beispiel XIII),
meta-Phenylendiamin (siehe Beispiel XIV),
para-Phenylendiamin (siehe Beispiel XV),
ortho-Amidophenol (siehe Beispiel XVI),
para-Amidophenol (siehe Beispiel XVII),
meta-Amidobenzoësäure (siehe Beispiel XI),
alpha-Naphtylamin (siehe Beispiel XVIII),
Amidoazobenzol (siehe Beispiel XIX)

bei höherer Temperatur in geschlossenem Gefäss mit oder ohne Zusatz von wasserentziehenden Mitteln.

2. Bei dem unter 1. angegebenen Verfahren der Zusatz der folgenden Nitroverbindungen:

Nitrobenzol (siehe Beispiel IV),
ortho-Nitrophenol (siehe Beispiel XX),
para-Nitrophenol (siehe Beispiel XXI),
meta-Nitrobenzoësäure (siehe Beispiel XXII),
alpha-Nitronaphtalin (siehe Beispiel XXIII),

bei Beginn oder während einer Unterbrechung des Processes oder unter Zusatz der folgenden Azoverbindungen, Azoxyverbindungen und Hydrazoverbindungen:

Azoxybenzol (siehe Beispiel VI),
Azobenzol (siehe Beispiel VII),
Hydrazobenzol (siehe Beispiel VIII),
para-Oxyazobenzol (siehe Beispiel XXIV),
para-Dioxyazobenzol (symm.) (siehe Beispiel XXV)

bei Beginn des Processes, in jedem Fall aber mit oder ohne Zusatz von wasserentziehenden Mitteln.

D. R.-P. Nr. 45888 vom 30. Juli 1887. — C. Bennert. — Verfahren zur Ueberführung der nach dem durch Patent Nr. 45887 geschützten Verfahren gewonnenen neuen schwefelhaltigen organischen Farbkörper in wasser- oder alkalilösliche Form durch Behandlung derselben mit Sulfurirungsmitteln.

In dem Patent Nr. 45887 ist ein Verfahren zur Darstellung einer neuen Gruppe von schwefelhaltigen, organischen Farbkörpern — „Thiamine" — beschrieben, welche so erhalten werden, dass man bei höherer Temperatur die Schwefeldioxydgruppe auf aromatische Amine in geschlossenem Gefäss einwirken lässt. Der grösste Theil der Thiamine besitzt die Eigenschaft, in Wasser, alkalischen Lösungen, Alkohol und weitaus den meisten der bekannten Lösungsmittel unlöslich zu sein. Es gelingt indess leicht, die Körper dadurch in Wasser oder in alkalischen Flüssigkeiten löslich zu machen, dass man sie sulfurirt. Die Sulfurirung kann geschehen mit koncentrirter Schwefelsäure, rauchender Schwefelsäure oder Gemischen von Schwefelsäure mit Monochlorsulfonsäure, Metaphosphorsäure oder Natriumpyrosulfat.

Die meisten der so erhaltenen Thiaminsulfosäuren sind blaue Farbstoffe verschiedener Schattirung, die in Wasser oder alkalischen Flüssigkeiten mehr oder weniger löslich sind.

Beispiele. I. 1 Gewthl. Sulfitanilin, 1 Gewthl. Azobenzol werden in geschlossenem Gefäss, nach Beispiel VII. des Patents Nr. 45887, etwa zehn Stunden lang auf 250° C. erhitzt. Von dem wie dort angegeben behandelten Reaktionsprodukt werden 5 Gewthle. in 30 Thln. koncentrirter Schwefelsäure gelöst, die Lösung wird im Dampfbade langsam auf 105° C. erwärmt und 12 bis 24 Stunden lang auf dieser Temperatur erhalten. Dann giesst man die Lösung zweckmässig in ungefähr 5 Volumtheile Wassser und filtrirt ab.

II. 5 Gewthle. desselben Produkts wie in I. werden in 20 Thln. Schwefelsäure von ungefähr 20 Proc. Schwefeltrioxydgehalt gelöst; die Lösung wird langsam auf 60° C. erwärmt und ungefähr 12 Stunden auf dieser Temperatur erhalten. Das Reaktionsprodukt kann wie unter I. weiter behandelt werden.

III. Statt wie im Beispiel II. die Substanz in Schwefelsäure von 20 Proc. Schwefeltrioxydgehalt zu lösen, kann man auch Schwefelsäure anwenden, welche 30 bis 40 Proc. Schwefeltrioxyd enthält. Die Lösung wird langsam auf 60° C. erhitzt und 12 Stunden etwa auf dieser Temperatur erhalten. Das Produkt der Reaktion kann wie in I. gewonnen werden.

IV. 5 Gewthle. desselben Produkts wie in I. angewandt, werden in 20 Thln. Schwefelsäure, welche ungefähr 20 Proc. Monochlorsulfonsäure enthält, gelöst; die Lösung wird langsam auf 60° C. erwärmt und ungefähr 12 Stunden auf dieser Temperatur erhalten. Das Produkt der Reaktion kann wie in I. gewonnen werden.

V. 5 Thle. desselben Produkts wie in I. werden in 20 Thln. Schwefelsäure, welche ungefähr 20 Proc. Metaphosphorsäure enthält, gelöst; die Lösung wird langsam auf 60° C. erwärmt und ungefähr 12 Stunden auf dieser Temperatur erhalten. Das Produkt der Reaktion kann wie in I. gewonnen werden.

VI. 5 Gewthle. desselben Produkts wie in I. werden in 30 Thln. Schwefelsäure gelöst; die Lösung wird langsam auf 100° C. erwärmt und ungefähr 24 Stunden auf dieser Temperatur erhalten. Während dieser Zeit werden allmählich 20 Thle. gepulvertes Natriumpyrosulfat zugesetzt. Das Produkt der Reaktion kann wie in I. gewonnen werden. In ähnlicher Weise lassen sich alle Thiamine sulfuriren.

Patentanspruch: Ueberführung der nach dem durch Patent Nr. 45 887 geschützten Verfahren gewonnenen unlöslichen Farbkörper in wasser- oder alkalilösliche Form durch Behandeln mit Sulfurirungsmitteln.

D. R.-P. Nr. 45 889 vom 30. Juli 1887. — C. Bennert. — Verfahren zur Darstellung von braunen Farbstoffen, bezw. braunen Farbkörpern, durch Einwirkung von Salpetersäure auf die nach Patentschrift Nr. 45 887 bezw. 45 888 erhaltenen schwefelhaltigen, organischen Farbkörper bezw. deren Sulfosäuren.

Die im Patent Nr. 45 887 beschriebenen, „Thiamine“ genannten neuen schwefelhaltigen Farbkörper, sowie deren im Patent Nr. 45 888 beschriebenen Sulfosäuren lassen sich durch Behandlung mit Salpetersäure in braune Farbkörper, bezw. wasser- oder alkalilösliche braune Farbstoffe, umwandeln, ferner lassen sich auch die braunen Farbkörper sulfuriren und ergeben dann ebenfalls wasser- oder alkalilösliche braune Farbstoffe.

Ich bezeichne die Körper, welche durch die Behandlung der Thiamine mit Salpetersäure entstehen, als „Thiaminine“, und die Körper, welche aus der Behandlung der Thiaminsulfosäuren mit Salpetersäure oder aus der Sulfurirung der Thiaminine hervorgehen, als Thiamininsulfosäuren. Die Sulfurirung der Thiaminine kann geschehen mit Schwefelsäure von 20 Proc. Schwefeltrioxydgehalt, oder entsprechenden Gemischen von Schwefelsäure mit Monochlorsulfonsäure, oder von Schwefelsäure mit Metaphosphorsäure.

Beispiele: I. 5 Gewichtstheile Sulfitanilin,
3 „ Anilin,
2 „ Nitrobenzol

werden wie im Beispiel IV. des Patents Nr. 45 887 behandelt. Von dem erhaltenen Thiamin werden 5 Gewthle. in 30 Gewthln. koncentrirter Schwefelsäure gelöst und zu dieser Lösung 20 Gewthle. einer gekühlten Salpeterschwefelsäuremischung, welche ungefähr 30 Proc. Salpetersäure von etwa 1,38 spec. Gew. enthält, langsam zugefügt. Man hält die Lösung während der Operation kühl und in stetiger Bewegung. Nach dem Zufügen der Salpeterschwefelsäuremischung überlässt man das Gemisch einen Tag ungefähr sich selbst, hält es jedoch stets kühl. Alsdann kann das Ganze in ungefähr fünf Raumtheile Wasser gegossen und das Produkt der Reaktion durch Filtriren gewonnen werden.

II. 5 Gewichtstheile Sulfitanilin,
3 „ Anilin,
2 „ Nitrobenzol

werden wie im Beispiel IV. des Patents Nr. 45 887 I. behandelt; 5 Thle. des erhaltenen Thiamins werden in 20 Thln. Schwefelsäure von ungefähr 20 Proc. Schwefeltrioxydgehalt gelöst; die Lösung wird langsam auf 60° C. erwärmt und ungefähr 12 Stunden auf dieser Temperatur erhalten. 5 Gewthle. dieses Reaktionsprodukts werden in 20 Gewthln. koncentrirter Schwefelsäure gelöst; zur entstandenen Lösung werden 20 Gewthle. einer gekühlten Salpeterschwefelsäuremischung, welche ungefähr 35 Proc. Salpetersäure von circa 1,38 spec. Gew. enthält, langsam zugefügt. Die weitere Behandlung erfolgt genau wie im Beispiel I.

III. 5 Gewthle. des nach der Vorschrift des Beispiels I. erhaltenen Produkts werden langsam in 20 Gewthln. Schwefelsäure, welche ungefähr 20 Proc. Schwefeltrioxyd enthält, gelöst, die Lösung wird allmählich bis auf 60° C. erwärmt und ungefähr 12 Stunden auf dieser Temperatur erhalten. Alsdann kann die Lösung zweckmässig in ungefähr fünf Raumtheile Wasser gegossen und das Produkt der Reaktion durch Filtriren gewonnen werden.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von braunen Farbkörpern durch Einwirkung von Salpetersäure auf die nach Patent Nr. 45 887 erhaltenen und darin als Thiamine bezeichneten Farbkörper.

2. Verfahren zur Darstellung von braunen Farbstoffen durch Einwirkung von Salpetersäure auf die nach Patent Nr. 45 887 erhaltenen und nach Patent Nr. 45 887 mit Sulfurirungsmitteln behandelten und in letzteren als Thiaminsulfosäuren bezeichneten Farbstoffe.

3. Verfahren zur Darstellung von braunen Farbstoffen durch Einwirkung von Sulfurirungsmitteln auf die nach Anspruch 1 erhaltenen Farbkörper.

NACHTRÄGE.

Während des Druckes dieses Buches sind zahlreiche deutsche Patente ertheilt und im Druck erschienen, welche im Text nicht mehr oder doch nur ungenügend berücksichtigt werden konnten. Diese Patente sind nach ihren Nummern geordnet, ihrem Werth, resp. dem Zweck des Buches gemäss entweder vollständig oder in Auszügen im Folgenden wiedergegeben und mit entsprechenden Hinweisungen auf frühere Abschnitte des Buches und neue Literaturangaben versehen worden.

Zu Band I, Seite 23: D. R.-P. Nr. **24318** vom 22. September 1882. — James Alfred Kendall. — Verfahren, Kohlengas und ähnliche Gase zur Benzolgewinnung geeigneter zu machen und den Benzolgehalt zu erhöhen.

Steinkohlengas wird durch ein System von rothglühenden, mit Koks oder Holzkohle gefüllten eisernen Röhren geleitet. Dadurch soll eine Bereicherung an Benzol bis 40 Proc. und eine Verminderung der die Nitrobenzolgewinnung beeinträchtigenden Kohlenwasserstoffe erzielt werden.

Zu Band I, Seite 672: D. R.-P. Nr. **27992** vom 28. August 1883. Haarmann und Reimer. — Verfahren zur Darstellung von Glukovanillin aus Koniferin.

Koniferin wird in wässeriger Lösung mit Chromsäure oxydirt, das Chrom durch Kochen mit Erdalkalimetallkarbonat als Chromoxydhydrat entfernt, das nebensächlich gebildete zuckervanillinsaure Erdalkalimetall durch Zusatz von Alkohol abgeschieden und behufs Gewinnung des Glukovanillins aus der Lauge der Alkohol abdestillirt und das Wasser verdampft.

Zu Band I, Seite 63: D. R.-P. Nr. **35168** vom 30. Oktober 1885. Erloschen. — Dr. G. Link. — Verfahren zur Reinigung von Rohnaphtalin mittelst Schmier- oder Kernseifen.

Das Rohnaphtalin des Handels wird in starken hydraulischen Pressen einer wiederholten kalten Pressung unterworfen, destillirt, um die Unreinigkeiten abzusondern, und dann in einem gusseisernen Rührwerk (Nitrirapparat

der Anilinfabriken) längere Zeit mit einer Seifenlösung bei ca. 85° behandelt, wobei sich die Masse grösstentheils löst. Letztere wird in hölzerne Kasten abgelassen, durch Zusatz von kaltem Wasser auf ca. 50° abgekühlt, in gewöhnlichen Centrifugen ausgeschleudert, ausgewaschen und destillirt, wobei das Naphtalin nahezu chemisch rein als farblose, wasserhelle Flüssigkeit übergeht, welche beim Erkalten zu einer grossblätterigen, schneeweissen, krystallisirten Masse erstarrt.

Die reinigende Wirkung beruht darauf, dass die Seifenlösung aus dem Rohnaphtalin die öligen Bestandtheile herauslöst, und dass das Rohnaphtalin, frei von letzteren, sich bequem von der die Unreinigkeiten enthaltenden Lösung trennen lässt, indem es bei ca. 50° auskrystallisirt und das Oel in der Mutterlauge gelöst zurückbleibt.

Zu Band I, Seite 751: D. R.-P. Nr. **35933** vom 9. December 1885. — Dr. Constantin Fahlberg und die Erben des Kaufmanns Adolph List. — Verfahren zur Darstellung von Saccharinsalzen der organischen Alkaloïde.

Das bereits Bd. I, S. 751 erwähnte Verfahren besteht in der Darstellung von neutralen und sauren Salzen der organischen Alkaloïde aus Saccharin behufs Herstellung angenehm schmeckender Alkaloïdpräparate.

Zu Band I, Seite 555: D. R.-P. Nr. **36014** vom 24. September 1885. Erloschen. — Dr. August Scheidel. — Darstellung von Orthonitroamidoparamethoxylbenzol und Orthonitroamidoparaäthoxylbenzol durch Einwirkung von Ammoniak auf Mononitrodimethylhydrochinon oder Mononitrodiäthylhydrochinon.

Zur Darstellung von Orthonitroamidoparamethoxylbenzol verfährt man auf folgende Weise: Man erwärmt Mononitrodimethylhydrochinon: $C_6H_3NO_2(OCH_3)_2$, während mehrerer Stunden mit überschüssigem, wässerigem oder alkoholischem Ammoniak in geschlossenen Gefässen und reinigt das nach dem Erkalten auskrystallisirte Produkt durch Lösen in Säure und Neutralisation der Lösung durch eine Base.

Das so erhaltene Orthonitroamidoparamethoxylbenzol krystallisirt aus Aetherweingeist in tafelförmigen Krystallen von der Farbe des Azobenzols, aus Wasser in haarfeinen, tiefrothen Nadeln, aus Toluol und anderen Kohlenwasserstoffen in Krystallen von dunkelbraunrother Farbe mit grünem Reflex. Es schmiltzt bei 125°, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen; mit starken Säuren bildet es wohlkrystallisirte Salze, die durch Wasser Zersetzung erleiden. Bei der Reduktion geht die Base quantitativ in Paramethoxylorthophenylendiamin über.

Unter gleichen Bedingungen erhält man aus Mononitrodiäthylhydrochinon das Orthonitroamidoparaäthoxylbenzol, welches dem p-Methoxyl-o-nitroanilin sich gleich verhält und bei 109° schmilzt.

Verhältnisse, die ein günstiges Resultat bei der Darstellung geben, sind: 100 Thle. Nitrodimethylhydrochinon oder Nitrodiäthylhydrochinon werden mit 600 Thln. wässerigen Ammoniaks von 33 Proc. NH_3 im Autoklaven auf 130 bis 140° während sechs Stunden erwärmt. Das Orthonitroamidopara-

methoxylbenzol, sowie das Orthonitroamidoparaäthoxylbenzol dient zur Darstellung von Methoxyl- bezw. Aethoxyl-o-phenylendiamin, welche Basen ihrerseits nach Kondensation mit Glyoxal Chinoxaline geben, welche als Arzneimittel Verwendung finden sollen.

Zu Band II, Seite 482: D. R.-P. Nr. **36900** vom 11. März 1886. Erloschen. — Dahl und Co. — Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher blauer Rosaniline durch Einwirkung der Diamine der Benzolreihe auf Rosanilin und zur Oxydation der mit diesen Farbstoffen erzielten Farben auf der Faser.

Rosaniline liefern durch Erhitzen mit Diaminen des Benzols und dessen Homologen in Gegenwart von Benzoësäure auf 180° in Wasser leicht lösliche Farbstoffe, welche Wolle und mit Tannin gebeizte Baumwolle blau bis blaugrau färben. Hieraus entstehen durch Oxydationsmittel auf der Faser grauschwarzblaue Nüancen von grosser Echtheit.

Ueber diese Farbstoffe ist Nichts bekannt geworden.

Zu Band I, Seite 653: D. R.-P. Nr. **36964** vom 29. December 1885. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning. — Verfahren zur Darstellung von Aldehyden der Chinolinreihe.

Bei dem nachfolgend beschriebenen Verfahren zur Darstellung von Aldehyden der Chinolinreihe werden als Ausgangsmaterial benutzt Chinaldin, Lepidin und andere im Pyridinkern methylirte Chinoline.

Diese Körper reagiren mit Chloral (in entsprechender Weise auch mit Bromal und ähnlichen Körpern) unter Bildung von Kondensationsprodukten, in denen die Atomgruppe $R{-}CH{=}CH{-}CCl_3$ vorhanden ist. Diese Kondensationsprodukte oder die daraus durch Behandlung mit Alkalien etc. hervorgehenden Säuren $R{-}CH{=}CH{-}CO_2H$ werden bei Einwirkung von geeigneten Oxydationsmitteln in entsprechende Aldehyde $R{-}CHO$ übergeführt.

Diese Aldehyde sind sehr reaktionsfähige Körper, aus denen durch Kondensation mit anderen Chinolinverbindungen Körper von antipyretischen Eigenschaften gewonnen werden, die voraussichtlich in der medicinischen Praxis Anwendung finden.

Beispiel: Chinaldin wird mit überschüssigem Chloral auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich die beiden Körper unter Wasserabspaltung vereinigen, welche durch Zusatz von Chlorzink beschleunigt werden kann. Das Produkt entspricht der Formel $C_9H_6N.CH.CH.CCl_3 + H_2O$ und bildet weisse, bei 148° schmelzende Nadeln. Man kann zwar daraus durch Oxydation etwas α-Chinolylaldehyd: $C_9H_6N.CHO$, gewinnen, besser aber ist es, zunächst durch Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge und nachheriges Versetzen mit einer Mineralsäure die α-Chinolylakrylsäure: $C_9H_6N.CH = CH - CO_2H + H_2O$, darzustellen. Diese Chinolylakrylsäure wird am besten mit Permanganat oxydirt unter Zusatz von Benzol, das den gebildeten Aldehyd aufnimmt und der weiteren Einwirkung des Oxydationsmittels entzieht. Beim Abdestilliren des Benzols hinterbleibt der α-Chinolylaldehyd: $C_9H_6N.CHO$, der in weissen Nadeln krystallisirt.

Patentansprüche: 1. Darstellung von Kondensationsprodukten durch Einwirkung von Chloral auf im Pyridinkern methylirte Chinolinbasen.

2. Darstellung von Säuren durch Einwirkung alkalischer Agentien auf die unter 1. erwähnten Kondensationsprodukte.

3. Darstellung von Aldehyden der Chinolinreihe durch Oxydation der unter 1. und 2. erwähnten Produkte.

Zu Band I, Seite 672: D. R.-P. Nr. 37075 vom 31. März 1886. — Dr. Ludwig Landsberg (übertragen an Haarmann und Reimer). — Verfahren zur Darstellung von m-Chlor-p-nitrobenzaldehyd und von m-Methoxy-p-nitrobenzaldehyd aus dem letzteren zum Zweck der Darstellung von Vanillin.

Patentansprüche: 1. Darstellung von m-Chlor-p-nitrobenzaldehyd durch Ueberführen des m-Chlor-p-nitrotoluols in m-Chlor-p-nitrobenzylchlorid, bezw. -bromid und Kochen dieser Produkte mit einer Lösung von Blei- oder Kupfernitrat.

2. Darstellung von m-Methoxy-p-nitrobenzaldehyd durch Erwärmen von m-Chlor-p-nitrobenzaldehyd mit Alkalimethylat oder Alkalihydroxyden in methylalkoholischer Lösung oder durch Umwandlung des m-Chlor-p-nitrobenzaldehyds durch Erhitzen mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien in wässeriger Lösung in m-Oxy-p-nitrobenzaldehyd, welcher durch Methyliren in den m-Methoxy-p-nitrobenzaldehyd übergeht.

Zu Band I, Seite 471: D. R.-P. Nr. 37727 vom 2. Februar 1886. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning. — Verfahren zur Darstellung von Verbindungen der Lävulinsäure mit den aromatischen Hydrazinen.

Die durch Kondensation von Lävulinsäure mit aromatischen Hydrazinen erhaltenen Hydrazinlävulinsäuren [1]) werden durch Erhitzen für sich oder unter Zusatz eines wasserentziehenden Mittels in die entsprechenden Anhydride umgewandelt.

Zu Band I, Seite 732: D. R.-P. Nr. 37730 vom 18. März 1886. — Dr. Alfred Kern. — Verfahren zur Darstellung von Dialkylamidothiobenzoësäurechloriden, bezw. den entsprechenden Säuren und von Tetraalkyldiamidothioketonen aus Kohlenstoffsulfochlorid und tertiären aromatischen Aminen.

Mein Verfahren bezweckt die Darstellung der bis dahin noch unbekannten alkylirten Amidothiobenzoësäurechloride, bezw. der Säuren und der alkylirten Amidothioketone durch Einwirkung von Kohlenstoffsulfochlorid ($CSCl_2$) auf tertiäre aromatische Amine, sowie die Synthese der alkylirten Amidothioketone durch Einwirkung der vorgenannten Säurechloride auf tertiäre Amine.

---

[1]) Vergl. J. Tafel, Ber. (1886) 19, 2414; (1887) 20, 249.

Diese Reaktion mit Kohlenstoffsulfochlorid vollzieht sich leichter, aber ganz analog derjenigen mit Chlorkohlenoxyd auf tertiäre Amine (Ber. deutsch. chem. Ges. 1876, S. 400, 716, 1900), und lässt sich also z. B. mit Dimethylanilin durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$\text{I.}\quad 2\,C_6H_5N(CH_3)_2 + CSCl_2 = \begin{array}{l} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ | \\ CSCl \end{array} + C_6H_5.N(CH_3)_2,\ HCl.$$

$$\text{II.}\quad 2\,C_6H_5N(CH_3)_2 + \begin{array}{l} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ | \\ CSCl \end{array} = C_6H_5N(CH_3)_2,\ HCl + \begin{array}{l} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ | \\ CS \\ | \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{array}$$

Diese zwei Phasen zur Bildung der Thioketone können neben einander verlaufen und in Folge dessen in eine Operation zusammengezogen werden.

Die Isolirung der alkylirten Diamidothiobenzoësäurechloride als solche ist mir bisher nicht gelungen; deren Existenz aber in einer solchen Reaktionsmasse geht aus der Thatsache hervor, dass man aus derselben eine entsprechende Menge der freien Amidothiobenzoësäure oder deren Salze erhalten kann.

Ich beschreibe an nachstehenden Beispielen die specielle Ausführung dieser Verfahren.

I. Darstellung der alkylirten Amidothiobenzoësäurechloride bezw. der Säuren. Bei der grossen Reaktionsfähigkeit des Kohlenstoffsulfochlorids mit aromatischen Aminen ist zur Bildung dieser Chloride eine niedrige Temperatur, unterstützt durch ein indifferentes Verdünnungsmittel, wie z. B. Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol etc., zweckmässig.

Beispiel: 20 Thle. Dimethylanilin verdünnt mit 100 Thln. Schwefelkohlenstoff werden in einem geschlossenen Rührapparat durch äussere Kühlung mit Eiswasser auf eine Temperatur zwischen 0 und 10° C. gebracht und jetzt 9,5 Thle. Kohlenstoffsulfochlorid, verdünnt mit 20 Thln. Schwefelkohlenstoff, so langsam zulaufen gelassen, dass die niedrige Temperatur erhalten bleibt.

Nach dem Vermischen der beiden Flüssigkeiten fährt man zur Beendigung der Reaktion mit der Kühlung und dem Rühren noch einige Stunden fort. Der Verbrauch des Kohlenstoffsulfochlorids ist leicht durch den Geruch zu konstatiren.

Hierauf destillirt man den Schwefelkohlenstoff mit Wasserdämpfen ab, macht daraufhin alkalisch und treibt das unveränderte Dimethylanilin ab. Die zurückbleibende Flüssigkeit repräsentirt die Salzlösung der Dimethylamidothiobenzoësäure: $\begin{array}{l} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ | \\ CSOH \end{array}$.

Das Natronsalz z. B. ist leicht löslich und krystallisirt aus Lösungen erst bei starker Koncentration in glänzenden Schuppen. Uebersättigt man eine Salzlösung mit Essigsäure, so entsteht ein Niederschlag, der abfiltrirt und getrocknet die freie Säure darstellt.

II. Darstellung der alkylirten Amidothioketone. 50 Thle. Dimethylanilin werden in einem geschlossenen Rührapparat durch äussere Kühlung auf eine Temperatur zwischen 0° und 10° gebracht; hierauf lässt man in ca. 3 bis 4 Stunden unter beständigem Rühren eine Lösung von 10 Thln. Kohlenstoffsulfochlorid in 30 Thln. Schwefelkohlenstoff einlaufen.

Nachdem alles Kohlenstoffsulfochlorid eingetragen, unterbricht man das Kühlen, zur Beendigung der Reaktion setzt man jedoch das Rühren noch ca. 10 bis 12 Stunden fort.

Zur Aufarbeitung dieser Schmelze kann man in zweierlei Weise verfahren:

A. Man fügt die zur vollständigen Neutralisation des Dimethylanilins nöthige Menge Salzsäure in starker Verdünnung hinzu und destillirt den Schwefelkohlenstoff ab. Das gebildete Keton ist in der erkalteten Flüssigkeit in krystallinischer Form ausgeschieden und kann daher durch direktes Filtriren und Auswaschen gewonnen werden.

B. Man übersättigt die Schmelze mit Alkali und destillirt Schwefelkohlenstoff und Dimethylanilin zusammen ab. Das Thioketon ist in der zurückbleibenden Flüssigkeit wiederum in krystallinischer Form vertheilt.

Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Tetramethyldiamidothioketon: $C_6H_4N(CH_3)_2 . CS . C_6H_4N(CH_3)_2$, stellt in reinem Zustande stahlblau glänzende, in durchfallendem Licht rothgefärbte, spiessige Krystalle dar.

III. Darstellung der alkylirten Amidothioketone aus den nach Verfahren I. dargestellten Säurechloriden. Setzt man zu der nach Beispiel unter I. erhaltenen Reaktionsmasse weitere 20 Thle. Dimethylanilin zu und rührt diese Mischung während ca. 10 Stunden bei einer Temperatur von 20 bis 30°, so vollzieht sich die Bildung des Ketons.

Die Aufarbeitung geschieht wie unter II. angegeben.

Dieses Verfahren gestattet die Herstellung gemischter Ketone durch Kombination der Säurechloride mit anderen tertiären Basen, z. B.:

$$\begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ | \\ CSCl \end{matrix} + 2\,C_6H_5N(C_2H_5)_2 = \begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ | \\ CS \\ | \\ C_6H_4N(C_2H_5)_2 \end{matrix} + C_6H_5N(C_2H_5)_2,\ HCl.$$

Die vorstehend beschriebenen Verfahren wende ich zunächst auf folgende tertiäre aromatische Amine an:

Dimethylanilin,	Methylbenzylanilin,
Diäthylanilin,	Aethylbenzylanilin,
Methyläthylanilin,	Dibenzylanilin,
Methyldiphenylamin,	Dimethyl-α-Naphtylamin,
Aethyldiphenylamin,	Diäthyl-α-Naphtylamin.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von alkylirten Amidothiobenzoësäurechloriden bezw. Säuren durch Einwirkung von Kohlenstoffsulfochlorid: $CSCl_2$, auf tertiäre Amine, insbesondere:

Dimethylanilin,	Methylbenzylanilin,
Diäthylanilin,	Aethylbenzylanilin,
Methyläthylanilin,	Dibenzylanilin,
Methyldiphenylamin,	Dimethyl-α-Naphtylamin,
Aethyldiphenylamin,	Diäthyl-α-Naphtylamin.

2. Verfahren zur Darstellung von alkylirten Amidothioketonen durch Einwirkung von Kohlenstoffsulfochlorid auf die unter 1. genannten tertiären aromatischen Amine.

3. Verfahren zur Darstellung von alkylirten Amidothioketonen durch Einwirkung der unter 1. genannten alkylirten Amidothiobenzoësäurechloride auf die vorgenannten tertiären Amine.

Zu Band I, Seite 312: D. R.-P. Nr. 37932 vom 2. März 1886. — A. Wülfing. — Verfahren zur Abscheidung des Paratoluidins aus Gemischen von Para- und Orthotoluidin.

Wenn salpetrige Säure in geeigneter Weise auf ein Gemisch von Ortho- und Paratoluidin einwirkt, so wird zunächst nur das Orthotoluidin in einen Amidoazokörper übergeführt, während das Paratoluidin erst später in sein Diazoamidoderivat verwandelt wird und also bei einer dem Orthotoluidin entsprechenden Menge salpetriger Säure intakt zurückbleibt. Da das Arbeiten mit gasförmiger salpetriger Säure grosse Schwierigkeiten hinsichtlich der genauen Mengenbestimmung derselben bietet, habe ich die Zersetzung des salzsauren Toluidins mit Natriumnitrit angewendet. Von besonderer Bedeutung ist das Verfahren zur Abscheidung des Paratoluidins aus dem 35 bis 40 Proc. Paratoluidin enthaltenden Rohtoluidin, wie es in der folgenden als Beispiel geltenden Methode angegeben ist.

100 kg Toluidin werden in einem emaillirten oder verbleiten doppelwandigen Kessel mit 50 bis 60 kg Salzsäure (20 bis 21° B.) gemischt. Dann lässt man 22,5 kg Natriumnitrit (100 Proc.), in 100 Liter Wasser gelöst, langsam auf die Weise einlaufen, dass die Temperatur genau 40° beträgt, bei welcher Temperatur die Umlagerung des Orthodiazoamidotoluols in das Orthoamidoazotoluol fast momentan vor sich geht. Durch Einlassen von kaltem Wasser oder von Dampf in den Zwischenraum der beiden Kessel erhält man die Masse leicht auf der angegebenen Temperatur. Ist alles Natriumnitrit eingetragen, so lässt man die Masse unter häufigem Rühren ca. 24 Stunden lang stehen; alsdann hat man eine Mischung von 2 Mol. Orthoamidoazotoluol, 1 Mol. Paratoluidin und 1 Mol. salzsauren Paratoluidins. Wenn man den Zusatz der Salzsäure so wählt, dass das überschüssige Toluidin kein salzsaures Salz enthält, so geht die Umlagerung ebenfalls sehr langsam vor sich.

Aus diesem Gemisch lässt sich nun das Paratoluidin auf verschiedene Weise leicht entfernen.

1. Man kann die ganze Masse mit Natronlauge alkalisch machen und mit Dampf das leicht flüchtige Paratoluidin abblasen, wobei dann das Orthoamidoazotoluol als braunes, bald erstarrendes Harz zurückbleibt.

2. Man erwärmt die Masse bis zum Schmelzen und giebt unter starkem Rühren so viel Salzsäure hinzu, bis eben die karmoisinrothe Färbung des salzsauren Amidoazotoluols aufgetreten ist, verdünnt mit ca. 1000 Liter heissen Wassers und trennt die Lösung des salzsauren Paratoluidins von dem geschmolzen zurückbleibenden Amidoazotoluol.

3. Am besten benutzt man den Umstand, dass das schwefelsaure Orthoamidoazotoluol in Wasser nahezu unlöslich ist. Man erhitzt das rohe Reaktionsprodukt bis zum Schmelzen und giebt 25 kg Schwefelsäure mit 100 kg Wasser zu; darauf mischt man unter Rühren mit 1500 Liter kalten Wassers. Das schwefelsaure Orthoamidoazotoluol scheidet sich dann als prachtvoll scharlachrother Niederschlag ab, welcher abfiltrirt, mit wenig Wasser gewaschen und scharf gepresst wird. In der Lösung befindet sich das schwefelsaure Paratoluidin, welches wie die nach 2. erhaltene Lösung von salzsaurem Paratoluidin durch Zersetzen mit Natronlauge oder durch Destillation im Dampfstrom unter Zusatz von Kalkmilch auf Paratoluidin verarbeitet wird.

Patentanspruch: Verfahren zur Abscheidung des Paratoluidins aus Gemischen von Orthotoluidin und Paratoluidin durch Ueberführen des Orthotoluidins in Orthoamidoazotoluol mittelst salpetriger Säure und Trennen desselben von dem nicht angegriffenen Paratoluidin durch Abtreiben des letzteren aus dem alkalisch gemachten Reaktionsprodukt oder durch Ausziehen des Paratoluidins mittelst Salzsäure oder durch Ueberführung des Gemisches in die schwefelsauren Salze, wobei das schwefelsaure Amidoazotoluol unlöslich zurückbleibt.

Zu Band I, Seite 807: D. R.-P. Nr. 38052 vom 8. Juni 1886; Zusatz zu Nr. 31240. — Dr. Fr. v. Heyden Nachfolger. — Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Karbonaphtolsäuren (Oxynaphtoësäuren).

Nach dem im Hauptpatent angegebenen Verfahren werden die Karbonaphtoësäuren (Oxynaphtoësäuren) in der Weise dargestellt, dass man zunächst durch Einleiten von trockener Kohlensäure auf die Alkalisalze des α- oder β-Naphtols bei gewöhnlicher Temperatur die Alkalisalze der sauren, kohlensauren Naphtoläther darstellt und diese dann in einem geschlossenen Apparat bei einer Temperatur von 120 bis 140° C. in die einfachen Alkalisalze der α- und β-Karbonaphtosäuren überführt.

Neuere Versuche haben nun ergeben, dass man die ganze Operation insofern vereinfachen kann, dass man den in zwei Phasen verlaufenden Process dadurch in einen zusammenlegt, dass man die Kohlensäure nicht bei gewöhnlicher Temperatur auf die Alkalisalze des α- oder β-Naphtols einwirken lässt, sondern unter Anwendung von Druck bei einer Temperatur von 120 bis 145° C., wobei die jedenfalls zunächst entstehenden naphtylkohlensauren Alkalisalze sofort in die entsprechenden neutralen karbonaphtolsauren Salze umgesetzt werden.

Patentanspruch: Das Verfahren, an Stelle der im Anspruch des Hauptpatents Nr. 31240 angegebenen Arbeitsweise, die Kohlensäure auf die Alkalisalze des α- oder β-Naphtols unter Anwendung von Druck bei einer Temperatur von 120 bis 140° C. einwirken zu lassen, zur Darstellung der karbonaphtolsauren Alkalisalze.

Zu Band I, Seite 623: D. R.-P. Nr. 38068 vom 27. Februar 1886. Erloschen. — C. Colin. — Verfahren zur Herstellung eines im Wesentlichen aus o-phenylsulfosaurem Aethyl, o-Phenylsulfosäure und Aethylschwefelsäure bestehenden Desinfektionsmittels.

Zu Blöcken komprimirtes Phenol wird in Nordhäuser Schwefelsäure bei einer 80° übersteigenden Temperatur gelöst und die Mischung vorsichtig unter Kühlung mit Alkohol von 94° versetzt.

o-Phenolsulfosäure wird unter dem Namen Aseptol in der Medicin angewendet.

Zu Band I, Seite 273: D. R.-P. Nr. 38322 vom 7. August 1885. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning. — Verfahren zur Darstellung von Methoxychinoxalin.

Hinsberg beschrieb in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVIII, S. 1233, ein Chinoxalinderivat, das er durch Einwirkung von Dioxyweinsäure auf Toluylendiamin erhalten hatte, nämlich die Dikarbonsäure des Toluchinoxalins. Aus dieser Dikarbonsäure erhielt er durch Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung wesentlich die entsprechende Monokarbonsäure. Das freie Chinoxalin wurde auf diesem Wege bisher nicht dargestellt. Leichter gelingt die Kohlensäureabspaltung aus dem Einwirkungsprodukte von Dioxyweinsäure auf Orthodiamidoanisol: $C_6H_3\begin{cases}NH_2 [1]\\NH_2 [2]\\OCH_3 [4]\end{cases}$. Durch Erhitzen des letzteren in Eisessiglösung u. s. w. wird leicht das Methoxychinoxalin gewonnen. Dasselbe soll wegen seiner antipyretischen Eigenschaften für medicinische Zwecke Verwendung finden. Die genaue Beschreibung der Methode der Darstellung desselben aus Dioxyweinsäure und Orthodiamidoanisol geben wir wie folgt:

Paraanisidin: $C_6H_4\begin{cases}NH_2 [1]\\OCH_3 [4]\end{cases}$, wird durch Kochen mit Eisessig in die Acetverbindung übergeführt, und es wird dann 1 Thl. von diesem Acetparaamidoanisol: $C_6H_4\begin{cases}NH.C_2H_3O [1]\\OCH_3 [4]\end{cases}$, in ein Gemenge von 3 Thln. koncentrirter Salpetersäure und 5 Thln. Wasser unter starkem Rühren eingetragen. Nach einstündigem Stehen wird filtrirt und die gelbe Nitroacetylverbindung durch einstündiges Kochen mit 20 procentiger Salzsäure verseift und dabei eine beim Erkalten in langen dunkelbraunrothen Nadeln krystallisirende Nitroamidoverbindung $C_6H_3\begin{cases}NH_2 [1]\\NO_2 [2]\\OCH_3 [4]\end{cases}$ erhalten. Durch Reduktion der letzteren mit Zinn und Salzsäure nach bekanntem Verfahren erhält man das salzsaure Salz des Orthodiamidoanisols: $C_6H_3\begin{cases}NH_2 [1]\\NH_2 [2]\\OCH_3 [4]\end{cases}$, das in reinem Zustande farblose, kleine Kryställchen bildet. Letzteres wird direkt mit dioxyweinsaurem Natron im Verhältnisse der Molekulargewichte in verdünnter, mit Salzsäure angesäuerter Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Es tritt sofort Reaktion unter Dunkelfärbung und Abscheidung eines dicken Niederschlages ein, der nach seinem Verhalten in der Hitze (Bildung von Methoxychinoxalin unter Abspaltung von Kohlensäure) nichts anderes als Methoxychinoxalindikarbonsäure: $CH_3.O.C_6H_3\langle\begin{matrix}N{=}C{-}CO_2H\\|\\N{=}C{-}CO_2H\end{matrix}$, sein kann.

Der so erhaltene dunkelgrüne Niederschlag wird abfiltrirt, getrocknet und direkt zur Darstellung von Methoxychinoxalin: $CH_3.O.C_6H_3\langle\begin{matrix}N{=}CH\\|\\N{=}CH\end{matrix}$, verwendet. Die Dikarbonsäure wird durch Erhitzen mit Eisessig oder durch trockene Destillation im Vakuum oder durch Erhitzen mit oder ohne Alkali in das Methoxychinoxalin übergeführt. Dasselbe krystallisirt in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 58°. In heissem Wasser ist es weniger löslich als in kaltem. Das Platinsalz der Base krystallisirt in glänzenden Blättchen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Methoxychinoxalin durch Abspaltung von Kohlensäure aus der durch Einwirkung von Dioxyweinsäure auf Orthodiamidoanisol entstehenden Methoxychinoxalindikarbonsäure.

Zu Band I, Seite 63: D. R.-P. Nr. 38417 vom 19. Januar 1886. Erloschen. — Remy und Erhart. — Verfahren zur Gewinnung hochprocentigen Anthracens aus Anthracen haltenden Gemengen.

2 Thle. Rohanthracen werden in 3 Thln. auf 110 bis 120° erwärmter Oelsäure etc. erwärmt, bis alles gelöst ist. Man lässt hierauf erkalten, wobei sich das Anthracen in krystallinischer Form abscheidet. Die Oelsäure, welche die Verunreinigungen enthält, wird durch Filtriren, Centrifugiren und Pressen nahezu vollständig entfernt. Die Presskuchen werden entweder durch Behandeln mit Alkali (Verseifung) oder durch Extraktion mit Petroleum etc. von dem anhängenden Oel befreit.

Zu Band I, Seite 513: D. R.-P. Nr. 38424 vom 31. März 1886. — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. — Verfahren zur Darstellung von substituirten Naphtylaminsulfosäuren und substituirten Naphtylaminen.

Bekanntlich lassen sich aus den Naphtolen durch Einwirkung von Ammoniak die entsprechenden Naphtylamine herstellen (s. P. R. Nr. 14612 der Badischen Anilin- und Sodafabrik). In gleicher Weise werden Naphtylaminsulfosäuren erhalten (s. P. R. Nr. 22547 der Farbfabrik, vorm. Brönner). Bei Einwirkung substituirter Ammoniake auf Naphtole entstehen substituirte Naphtylamine (s. P. R. Nr. 14612 der Badischen Anilin- und Sodafabrik).

Lässt man dagegen auf eine Naphtolsulfosäure ein substituirtes Ammoniak einwirken, so verläuft die Reaktion in der Weise, dass sich unter Wasserabspaltung zuerst die Sulfosäure eines substituirten Naphtylamins bildet, welche nach und nach unter Abspaltung der Sulfogruppe in das substituirte Naphtylamin übergeht.

Beispiel I. Geht man von der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure aus und lässt darauf eine Mischung von Anilin und salzsaurem Anilin einwirken, so entsteht zunächst Phenyl-β-Naphtylaminsulfosäure, die aber bei fortdauerndem Erhitzen in Phenyl-β-Naphtylamin übergeht.

Bei der Ausführung des Versuchs ist es nicht nothwendig, in geschlossenen Gefässen und unter Druck zu arbeiten, sondern man lässt die Reaktion in Kesseln sich vollziehen, welche mit abwärts gerichteten Kühlern versehen sind.

Erhitzt man 30 kg β-naphtolmonosulfosaures Natron mit 60 kg Anilin und 30 kg salzsaurem Anilin auf ca. 190 bis 200° während $1^1/_2$ bis 2 Stunden, so entsteht der Hauptsache nach (ca. 70 Proc.) phenylnaphtylaminsulfosaures Natron, während von dem Phenyl-β-naphtylamin nur ca. 8 Proc. gebildet werden. Erhitzt man länger, z. B. 4 Stunden, so erhält man von der Sulfosäure und der sekundären Base etwa gleiche Theile. Bei sechsstündigem Erhitzen werden ca. 70 Proc. der Base gebildet.

Um die Phenyl-β-naphtylaminsulfosäure aus der wie oben angegeben bereiteten Schmelze zu gewinnen, wird die letztere mit Natronlauge versetzt und zunächst das Anilin mit Wasserdampf abgetrieben. Dabei bleibt das phenyl-β-naphtylaminsulfosaure Natron als ein krystallinischer, in Wasser schwer löslicher Rückstand.

Durch Auflösen dieses Natronsalzes in einer reichlichen Menge Wasser und Zusatz einer Säure wird die freie Phenyl-β-naphtylaminsulfosäure in grauen, krystallinischen Flocken ausgefällt. Sie ist dadurch charakterisirt, dass ihre Salze in Wasser, namentlich bei Gegenwart von organischen Salzen, schwer löslich sind.

Als Beispiel II. führen wir an die Darstellung von p-Tolyl-β-naphtylaminsulfosäure und p-Tolyl-β-Naphtylamin. 5 kg β-naphtolmonosulfosaures Natron werden mit 10 kg p-Toluidin und 5 kg salzsaurem p-Toluidin so lange auf ca. 200° C. erhitzt, bis die anfänglich gebildete p-Tolyl-β-naphtylaminmonosulfosäure in das p-Tolyl-β-naphtylamin übergegangen ist, was nach circa sechs Stunden der Fall ist. Sodann wird Wasser und Natronlauge zugesetzt und das unangegriffene p-Toluidin abgetrieben. Als Rückstand bleibt das p-Tolyl-β-naphtylamin, welches abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet wird.

Beispiel III. Wird in Beispiel I. das Salz der β-Naphtolmonosulfosäure durch die gleiche Menge α-naphtolmonosulfosaures Natron ersetzt, so erhält man Phenyl-α-naphtylaminsulfosäure. Die Reaktion verläuft jedoch nicht so glatt, wie bei der Darstellung der Phenyl-β-naphtylaminsulfosäure, weil die Phenyl-α-naphtylaminsulfosäure sich leicht unter Abspaltung der Sulfogruppe in Phenyl-α-naphtylamin verwandelt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren substituirter Naphtylamine und Umwandlung derselben in substituirte Naphtylamine durch Erhitzen von Naphtolsulfosäuren mit Anilin und salzsaurem Anilin bezw. Toluidin und salzsaurem Toluidin oder Xylidin und salzsaurem Xylidin oder Naphtylamin und salzsaurem Naphtylamin.

Zu Band I, Seite 753: D. R.-P. Nr. 38742 vom 30. Mai 1886. — Dr. Fr. v. Heyden Nachfolger. — Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Salicylsäure, substituirter Salicylsäuren und den Homologen der genannten Säuren.

Bei dem im Hauptpatent Nr. 29939 angegebenen Verfahren zur Darstellung von Salicylsäure muss während der Einwirkung der Kohlensäure auf die trockenen Phenolate der Alkalien und Erdalkalien unter Druck eine Abkühlung des Autoklaven stattfinden, damit bei gewöhnlicher Temperatur sich die Salze des kohlensauren Phenyläthers bilden, welche dann bei einer Temperatur von 120 bis 140° C. in die neutralen salicylsauren Salze übergeführt werden.

Neuere Versuche haben nun ergeben, dass die Darstellungsweise sich insofern vereinfachen lässt, dass man den in zwei Phasen verlaufenden Process in eine zusammenlegt, indem man die sich bildenden Salze des kohlensauren Phenyläthers in statu nascendi in Salicylsäure umwandelt.

Zu diesem Zweck leitet man die Kohlensäure unter Druck nicht bei einer niedrigen Temperatur, sondern bei einer Temperatur von 120 bis 145° C. ein, dabei genau beobachtend, dass die Temperatur die angegebenen Grenzen

nicht viel überschreitet, weil sonst Phenol abgespalten wird und der Process nach dem Kolbe'schen Verfahren verläuft.

Wie das Phenol verhalten sich auch seine Homologen und die Substitutionsverbindungen.

Patentanspruch: Als Neuerung bei dem durch Patent Nr. 29939 geschützten Verfahren die Einwirkung der Kohlensäure unter Druck auf die Phenolate der Alkalien oder Erdalkalien bei einer Temperatur von 120 bis 145° C. zur Darstellung der salicylsauren Salze, der substituirten salicylsauren Salze oder deren Homologen.

Zu Band I, Seite 456: D. R.-P. Nr. 38784 vom 12. März 1886. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning. — Verfahren zur Darstellung von Indolderivaten aus den Verbindungen der aromatischen Hydrazine mit den Ketonen und Aldehyden durch Ammoniak entziehende Mittel.

Emil Fischer und O. Hess haben in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft XVII, S. 559 angegeben, dass die Verbindungen der sekundären aromatischen Hydrazine mit der Brenztraubensäure beim Erhitzen mit Salzsäure die Elemente des Ammoniaks verlieren und sich in Karbonsäuren der alkylirten Indole verwandeln.

Aus der Methylphenylhydrazinbrenztraubensäure wurde auf diese Weise die Methylindolkarbonsäure gewonnen.

Die Reaktion schien indessen nach den damaligen Resultaten auf die sekundären Hydrazine und die Brenztraubensäure beschränkt; denn aus der Verbindung des primären Phenylhydrazins mit derselben Ketonsäure wird auf diesem Wege kein Indolabkömmling erhalten.

Dasselbe gilt für die Verbindungen der Hydrazine mit den gewöhnlichen Ketonen, welche durch verdünnte Mineralsäuren nicht in Indolkörper verwandelt, sondern in ihre Komponenten gespalten werden.

Durch Anwendung anderer Ammoniak abspaltender Agentien ist es Herrn Emil Fischer jetzt gelungen, jenen isolirt dastehenden Vorgang zu einer ganz allgemeinen Synthese von Indolderivaten auszubilden.

Die primären und sekundären aromatischen Hydrazine reagiren, wie bekannt, allgemein mit Ketonen und Aldehyden unter Austritt von Wasser.

Als Beispiel dienen folgende Fälle:

1. Phenylhydrazin + Aceton = Phenylhydrazinaceton + Wasser

$$C_6H_5.N_2H_3 + CH_3.CO.CH_3 = C_6H_5.N_2H{:}C(CH_3)_2 + H_2O.$$

2. Methylphenylhydrazin + Aceton = Acetonmethylphenylhydrazin + Wasser

$$C_6H_5.N(CH_3).NH_2 + CH_3.CO.CH_3 = C_6H_5.N(CH_3).N{:}C(CH_3)_2 + H_2O.$$

3. Phenylhydrazin + Propylaldehyd = Propylidenphenylhydrazin + Wasser

$$C_6H_5.N_2H_3 + COH.C_2H_5 = C_6H_5.N_2H{:}CH.C_2H_5 + H_2O.$$

Werden nun diese Produkte in geeigneter Weise, wie später beschrieben, mit koncentrirter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoff, oder besser mit Metallchloriden, wie Zinkchlorid, Zinnchlorür, behandelt, so verlieren sie die Elemente des Ammoniaks und verwandeln sich in Indolderivate.

Für die drei oben angeführten Fälle gestaltet sich die Reaktion in folgender Weise:

1. Acetonphenylhydrazin = Ammoniak + Methylketol

$$C_6H_5.N_2H.C{:}(CH_3)_2 = NH_3 + C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}CH\\NH\end{array}\right\rangle C.CH_3.$$

2. Acetonmethylphenylhydrazin = Ammoniak + Dimethylindol

$$C_6H_5.N(CH_3).N{:}C{:}(CH_3)_2 = NH_3 + C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}CH\\N\\|\\CH_3\end{array}\right\rangle C.CH_3.$$

3. Propylidenphenylhydrazin = Ammoniak + Skatol

$$C_6H_5.N_2H.CH.C_2H_5 = NH_3 + C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}C.CH_3\\ \| \\ CH\\NH\end{array}\right\rangle.$$

Dieselben Beispiele benutze ich, um die Einzelheiten des Verfahrens zu schildern.

1. Löst man Acetonphenylhydrazin in koncentrirter Schwefelsäure, erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade und verdünnt mit Wasser, so lassen sich durch Destillation mit Wasserdampf kleine Mengen von Methylketol gewinnen.

Etwas bessere Resultate erhält man bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Acetonphenylhydrazin, wobei das Oel durch Bildung eines Hydrochlorats erstarrt. Wird das letztere jetzt bis auf 200° erhitzt, so entsteht ebenfalls Methylketol in wechselnder Menge.

Ausserordentlich viel glatter verläuft der Process bei Anwendung von Chlorzink.

Mischt man das Acetonphenylhydrazin mit der vier- bis fünffachen Menge festen Chlorzinks und erhitzt in einem auf 170 bis 180° erwärmten Bade, so tritt nach 1 bis 2 Minuten die Reaktion ein und ist in wenigen Minuten beendet; dabei schmilzt die Masse und färbt sich dunkel. Wird dieselbe nach dem Erkalten zur Lösung des Chlorzinks mit Wasser behandelt und mit Wasserdampf destillirt, so geht das Methylketol als fast farbloses, rasch erstarrendes Oel in die Vorlage.

Das Produkt besitzt alle von Baeyer und Jackson für das auf anderem Wege erhaltene Methylketol angegebenen Eigenschaften (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XIII, S. 187).

Die Ausbeute beträgt mehr als 60 Proc. der Theorie.

Beim Erhitzen von Acetonphenylhydrazin mit trockenem Zinnchlorür erhält man ein ähnliches Resultat.

2. Wird das Acetonmethylphenylhydrazin mit der fünffachen Menge Chlorzink einige Stunden auf 130° erhitzt, so resultirt eine dunkle Schmelze,

aus welcher durch Destillation mit Wasserdampf sehr leicht und in grosser Menge das bisher unbekannte Dimethylindol:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\N\\|\\CH_3\end{matrix}\right\rangle C.CH_3,$$

gewonnen wird. Dasselbe schmilzt bei 56°.

3. Mischt man Propylidenphenylhydrazin mit der gleichen Gewichtsmenge gepulverten Zinkchlorids, so tritt manchmal die Reaktion von selbst unter lebhafter Wärmeentwickelung und Aufschäumen der Masse ein, im anderen Fall erhitzt man in einem Bade, bis die gleichen Erscheinungen eintreten.

Aus der dunklen Schmelze wird durch Destillation mit Wasserdampf eine grosse Menge von Skatol gewonnen, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn chemisch rein ist.

Die gleiche Reaktion findet auch hier statt, aber weniger glatt, bei Anwendung von Zinnchlorür.

Ganz in derselben Weise, wie vorher beschrieben, verläuft die Indolbildung bei den Verbindungen der Hydrazine mit den aromatischen Ketonen.

Zum Beispiel:

1. Aus dem Acetophenonphenylhydrazin entsteht beim Erhitzen mit Chlorzink auf 170° ganz glatt das Phenylindol:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_5,$$

welches im luftverdünnten Raum unzersetzt destillirt und in feinen farblosen und geruchlosen Blättchen vom Schmelzpunkt 185° krystallisirt.

2. Aus dem Acetophenonmethylphenylhydrazin wird auf dieselbe Weise das Phenylmethylindol:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\N\\|\\CH_3\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_5,$$

gewonnen, welches bei 100° schmilzt.

3. Aus dem Desoxybenzoïnphenylhydrazin wird sowohl beim Erhitzen mit Chlorzink als durch Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure das ebenfalls unzersetzt destillirende Diphenylindol:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C.C_6H_5\\N-H\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_5,$$

gewonnen, welches bei 123° schmilzt.

An Stelle des Phenyl- und Methylphenylhydrazins können bei obiger Reaktion mit dem gleichen Erfolg deren Halogensubstitutionsprodukte und Homologe, wie die verschiedenen Tolyl- und Xylylhydrazine, ferner das Hydrazin des Benzidins, die Hydrazinsulfosäuren und die Hydrazinbenzoësäuren oder deren Alkylderivate benutzt werden.

Selbst in der Naphtalinreihe sind die Bedingungen die gleichen.

Erhitzt man z. B. das Aceton-β-naphtylhydrazin, welches sehr leicht beim Lösen von β-Naphtylhydrazin in Aceton entsteht und beim Verdampfen der Lösung als bald erstarrendes Oel zurückbleibt, mit Chlorzink einige Minuten auf 170°, so resultirt nach dem Behandeln mit Wasser ein dunkles Oel, aus welchem man durch Destillation im Vakuum das Methyl-β-naphtindol:

$$C_{10}H_6\langle{}^{CH}_{NH}\rangle C.CH_3,$$

als wenig gefärbtes Oel gewinnt. Dasselbe färbt bei Gegenwart von Salzsäure den Fichtenspan blauviolett und liefert ein schön krystallisirtes rothes Pikrat.

Statt der gewöhnlichen Ketone und Aldehyde kann man deren Karbonsäuren anwenden.

Zum Beispiel:

Wird Phenylhydrazinlävulinsäure mit Chlorzink einige Stunden im Oelbade auf 120 bis 130° erhitzt, so bleibt beim Behandeln der Schmelze mit schwacher Salzsäure eine gelb gefärbte Masse ungelöst, welche, aus Eisessig umkystallisirt, eine farblose Säure von der Formel $C_{11}H_{11}NO_2$ liefert. Dieselbe zerfällt beim Erhitzen über 190° in Kohlensäure und die Verbindung $C_{10}H_{11}N$. Letztere bildet farblose glänzende Blättchen, schmilzt bei 103° und ist nach ihrem Verhalten zu betrachten als Dimethylindol:

$$C_6H_4\langle{}^{C(CH_3)}_{NH}\rangle C.CH_3.$$

Die zuvor erwähnte Karbonsäure ist demnach Methylindolessigsäure:

$$C_6H_4\langle{}^{C(CH_2.CO_2H)}_{NH}\rangle C.CH_3.$$

Neben dieser Säure entsteht eine zweite in kleiner Menge, welche wahrscheinlich die Indolpropionsäure:

$$C_6H_4\langle{}^{CH}_{NH}\rangle C.CH_2.CH_2.CO_2H,$$ ist.

Aehnlich verhalten sich die Verbindungen des Phenylhydrazins mit der Brenztraubensäure und deren Ester.

Erhitzt man die Phenylhydrazinbrenztraubensäure mit der gleichen Menge Chlorzink auf 190°, so erfolgt eine heftige Reaktion, und durch Destillation der dunklen Schmelze mit Wasserdampf erhält man kleine Mengen von Indol, welches durch Zersetzung einer intermediär gebildeten Indolkarbonsäure entsteht. Glatter ist der Vorgang bei Anwendung des Esters.

Wird der Phenylhydrazinbrenztraubensäureäthylester (s. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XVI, S. 2243) mit dem gleichen Gewicht Chlorzink einige Zeit auf 190° erhitzt, so resultirt eine dunkle Schmelze, welche, mit Wasser behandelt, an Aether in reichlicher Menge ein Oel abgiebt, das zum grossen Theil aus Indolkarbonsäureester besteht. Beim Erwärmen mit Alkalien wird

derselbe leicht verseift und beim Ansäuern der Lösung scheidet sich die Indolkarbonsäure krystallinisch ab. Dieselbe kann aus heissem Wasser leicht umkrystallisirt werden. Sie hat die Formel $C_9H_7NO_2$ und bildet feine Nadeln.

Beim Erhitzen über 220° verliert die Verbindung Kohlensäure und liefert reichliche Mengen von Indol, welches durch Destillation mit Wasserdampf rein erhalten wird.

In derselben Weise kann der Acetessigester für die Indolsynthese benutzt werden.

Die so erhaltenen Indolkörper sollen für die Herstellung von Farben und als Antiseptica Verwendung finden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Indolderivaten aus den Verbindungen der aromatischen Hydrazine mit den Aldehyden, Ketonen, den Ketonsäuren und deren Ester durch Ammoniak entziehende Mittel.

Es kommen als Ammoniak entziehende Mittel zur Verwendung: Chlorwasserstoffgas, koncentrirte Schwefelsäure (66° B.), koncentrirte Phosphorsäure (Vol.-Gew. 1,4); ferner namentlich Metallchloride, wie Zinkchlorid, Zinnchlorür etc.

Von den Hydrazinen werden für diesen Zweck verwendet die primären und sekundären aromatischen Basen: Phenyl-, Tolyl-, Xylyl-, α- oder β-Naphtylhydrazin, ferner deren Sulfosäuren und Karbonsäuren, z. B. die Hydrazinbenzoësäure, ferner die am Stickstoff alkylirten Derivate der genannten Basen, wie Methyl- oder Aethylphenylhydrazin und Diphenylhydrazin.

Als Ketone dienen: Aceton und seine Homologen, wie Methyläthylketon, Diäthylketon, Methylpropylketon, ferner die aromatischen Ketone, wie Acetophenon, Benzylmethylketon, Desoxybenzoïn.

Von den Aldehyden kommen zur Verwendung: Propyl-, Butyl-, Valeraldehyd, Oenanthol, Phenylacetaldehyd.

Als Ketonsäuren werden angewendet: Brenztraubensäure oder deren Ester, Acetessigester und Lävulinsäure und deren Ester.

Zu Band I, Seite 685: D. R.-P. Nr. 38789 vom 16. Mai 1886. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning. — Verfahren zur Umwandlung von Tetramethyldiamidobenzophenon und Tetraäthyldiamidobenzophenon in Mono- und Disulfosäuren.

Wir haben gefunden, dass Tetramethyl- und Tetraäthyldiamidobenzophenon (Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, S. 717 und 1914) durch Behandlung mit Schwefelsäure in Sulfosäuren übergeführt werden können. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die genannten Ketone werden je nach den Versuchsbedingungen Monosulfosäuren oder Disulfosäuren gebildet. Der Verlauf der Reaktion ist wesentlich abhängig von der Koncentration der angewendeten Schwefelsäure, von dem Mengenverhältniss, von der angewendeten Temperatur und der Dauer der Einwirkung. Die Sulfurirung verläuft rascher (bezw. weitergehend), wenn man stark rauchende oder relativ mehr Schwefelsäure anwendet und höher erhitzt, während sich die Sulfurirung bei Verwendung von schwächerer Schwefelsäure oder bei Benutzung von relativ weniger Säure und bei Anwendung niedriger Temperatur langsamer vollzieht. In jedem Falle kann man durch rechtzeitige Unterbrechung der

Operation Monosulfosäure erzielen oder durch weitergehende Sulfurirung Disulfosäure erhalten. An Stelle von Schwefelsäure, rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid kann man auch die bekannten Ersatzmittel, wie namentlich Schwefelsäurechlorhydrin, Sulfurylchlorid, Gemenge von Schwefelsäure und Phosphorsäure u. s. w. benutzen.

Wir schildern in Folgendem an Beispielen, wie man bei der Sulfurirung des Tetramethyldiamidobenzophenons behufs Gewinnung von Mono- oder Disulfosäure verfahren kann.

I. Monosulfosäure: Es werden 50 kg Tetramethyldiamidobenzophenon mit 200 kg rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt neun Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt; dann wird die Schmelze in ca. 1500 Liter kaltes Wasser gegossen und diese Lösung mit Soda oder Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion übersättigt, wobei sämmtliches unveränderte Keton ausfällt, während die Sulfosäuren in Lösung bleiben. Es wird filtrirt und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure vorsichtig angesäuert, bis sich der dabei entstehende Niederschlag nicht mehr vermehrt. Die so gefällte schwer lösliche Monosulfosäure wird abfiltrirt und eventuell zur weiteren Reinigung mit heissem Wasser ausgezogen, nochmals in verdünntem Alkali gelöst und aus der filtrirten Lösung wiederum durch eine Säure gefällt. Die Mutterlaugen und der heisse Auszug enthalten etwas von der gleichzeitig gebildeten Disulfosäure, welche beim Stehenlassen bezw. Erkalten auskrystallisirt.

II. Disulfosäure: Wendet man eine anhydridreichere Schwefelsäure an, z. B. 200 kg Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt auf 50 kg Tetramethyldiamidobenzophenon und erhitzt auf höhere Temperatur, z. B. 140 bis 150°, so lange, bis eine herausgenommene Probe auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak keinen Niederschlag mehr giebt, so entsteht vorherrschend Disulfosäure. Die Aufarbeitung der Rohschmelze geschieht in ähnlicher Weise wie oben, nämlich durch Eintragen in kaltes Wasser und vorsichtigen Zusatz von Alkali zu der sauren Lösung, bis der dabei entstehende Niederschlag nicht mehr zunimmt. Der erhaltene Niederschlag wird zur Reinigung aus heissem Wasser umkrystallisirt und darauf getrocknet.

Die Monosulfosäure krystallisirt aus Wasser und Alkohol in feinen Nadeln, die Disulfosäure aus Wasser in gelben, zolllangen Prismen; in Alkohol ist sie unlöslich.

Patentanspruch: Verfahren zur Umwandlung von Tetramethyldiamidobenzophenon und Tetraäthyldiamidobenzophenon in Mono- und Disulfosäuren, darin bestehend, dass man auf die beiden genannten Ketone Schwefelsäure oder deren Ersatzmittel (rauchende Schwefelsäure, Schwefelsäureanhydrid, Schwefelsäuremonochlorhydrin, Sulfurylchlorid, Gemenge von Schwefelsäure und wasserentziehenden Agentien) in der Wärme einwirken lässt, und zwar:

a) für die Monosulfosäure: bis eine Probe sich zum grössten Theil in verdünntem Ammoniak löst;

b) für die Disulfosäure: bis eine Probe vollständig von verdünntem Ammoniak gelöst wird. Die Abscheidung der Ketonsulfosäuren wird bewirkt durch Eintragen des Produkts in Wasser und Neutralisation des grössten Theils der überschüssigen Schwefelsäure mit einem Alkali, oder durch Ueberführung der Ketonsulfosäuren in das Kalk- oder Alkalisalz und Versetzen der eventuell durch Verdampfen koncentrirten Salzlösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure.

Zu Band I, Seite 440: D. R.-P. Nr. 38790 vom 21. Mai 1886. Erloschen. — Farbenfabriken, vorm. Fr. Baeyer und Co. — Verfahren zur Darstellung von dialkyloxylirten Dichinoylen und deren hydrirten Abkömmlingen.

Dianisidin wird durch Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure in Gegenwart von Nitrophenol oder anderen Nitrokörpern in dialkyloxylirtes Dichinolyl [1]) übergeführt, woraus durch Reduktion mit Zink oder Zinn und Salzsäure etc. die betreffenden hydrirten Produkte dargestellt werden.

Zu Band I, Seite 753: D. R.-P. Nr. 38973 vom 23. April 1886. — M. Nencki und Dr. F. von Heyden Nachfolger. — Verfahren zur Darstellung der Salicylsäureester der Phenole und Naphtole, genannt „Salole" [2]).

Säuren der Fettreihe und der aromatischen Verbindungen geben mit Phenolen, sei es unter Einwirkung der Wärme allein oder bei Anwendung wasserentziehender Mittel, wie Schwefelsäure, Chlorzink, Zinnchlorid, Aluminiumchlorid, unter Austritt von Wasser Ketone. So entsteht z. B. durch Erhitzen von Essigsäure mit Resorcin und Chlorzink das von uns dargestellte Resacetophenon (Journ. f. pr. Ch. Bd. 23, S. 147, 1881). Durch mehrstündiges Erwärmen von Salicylsäure mit Resorcin bei 195 bis 200° erhielt A. Michael das Keton: Salicylresorcin, und durch Behandlung von Salicylsäure und Phenol mit Zinnchlorid das Keton: Salicylphenol (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 658).

Im Gegensatz hierzu haben wir gefunden, dass, wenn fette oder aromatische Säuren mit Phenolen und Naphtolen bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid als wasserentziehendem Mittel erhitzt werden, dann nicht Ketone, sondern Säureester entstehen. So erhält man z. B. beim Zusammenschmelzen molekularer Mengen von Salicylsäure und Phenol und Erwärmen der Mischung mit Phosphoroxychlorid auf 120 bis 130° den Salicylsäurephenylester:

$$C_6H_4\begin{cases}OH \\ CO-O-C_6H_5\end{cases},$$

einen krystallisirbaren, bei 43° schmelzenden Körper. Ein genaues Studium der hierbei stattfindenden chemischen Vorgänge hat ergeben, dass bei der Reaktion zwei Moleküle Säure, zwei Moleküle Phenol und ein Molekül Phosphoroxychlorid zusammenwirken nach der Gleichung:

$$\underset{\text{(Salicylsäure)}}{2\left(C_6H_4\begin{cases}OH \\ CO-OH\end{cases}\right)} + \underset{\text{(Phenol)}}{2(C_6H_5-OH)} + \underset{\text{(Phosphoroxychlorid)}}{POCl_3} = \underset{\text{(Salicylsäurephenylester)}}{2\left(C_6H_4\begin{cases}OH \\ CO-O-C_6H_5\end{cases}\right)}$$

$$+ \underset{\text{(Metaphosphorsäure)}}{HPO_3} + \underset{\text{(Salzsäure)}}{3\,HCl},$$

[1]) Ueber Dichinolyl (aus Benzidin) vergl. Ber. (1884) 17, 1817, 2444; (1886) 19, Ref. 755, 756; (1887) 20, 2506. — [2]) Chemikerzeitung (1887) 11. 1497; (1888) 12, 5.

und nicht etwa drei Moleküle Säure, drei Moleküle Phenol und ein Molekül Phosphoroxychlorid, in welch letzterem Falle gewöhnlich Phosphorsäure (H_3PO_4) auftreten müsste nach der Gleichung:

$$3\left(C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CO-OH\end{matrix}\right) + 3(C_6H_5-OH) + POCl_3 = 3\left(C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CO-O-C_6H_5\end{matrix}\right)$$
$$+ H_3PO_4 + 3HCl,$$

was nicht geschieht.

Unter den gleichen, oben angegebenen Bedingungen gewinnt man aus Salicylsäure und Resorcin den Salicylsäureresorcinester:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup O-CO-C_6H_4-OH \\ \diagdown O-CO-C_6H_4-OH\end{matrix},$$

eine ebenfalls krystallinische, in Alkohol und Aether lösliche, in Wasser unlösliche und bei 111° schmelzende Substanz. Durch Behandeln von Salicylsäure mit Alpha- und Betanaphtol, Bioxynaphtalin (Schmelzpunkt 186°) u. s. w. gelangt man ebenfalls zu farblosen, krystallisirbaren, in Wasser unlöslichen, in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn u. s. w. leicht löslichen Verbindungen. Das salicylsaure Alphanaphtol schmilzt bei 83°, das salicylsaure Betanaphtol, $C_6H_4\begin{cases}OH \\ COO.C_{10}H_7\end{cases}$, bei 95°. Durch Alkalien, sowie durch gewisse Enzyme werden die genannten Salicylsäureester in ihre Komponenten zerlegt. Durch weitere Versuche haben wir ferner noch gefunden:

1. dass, wenn man dafür sorgt, dass die bei obigem Process auftretende Metaphosphorsäure, welche im freien Zustande leicht zur Bildung grosser Mengen von Phosphorsäurephenylestern Veranlassung giebt, an Metalle gebunden wird, dann die ganze Reaktion viel einfacher, glatter und ausgiebiger verläuft. Diese Bedingung lässt sich sehr bequem dadurch erfüllen, dass man statt freier Salicylsäure und Phenol deren Natriumverbindungen oder andere Metallsalze anwendet, wie dies folgende zwei Gleichungen veranschaulichen:

$$2\left(C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CO-ONa\end{matrix}\right) + 2(C_6H_5-OH) + POCl_3 = 2\left(C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CO-O-C_6H_5\end{matrix}\right)$$
$$+ NaPO_3 + NaCl + 2HCl$$

oder:

$$2\left(C_6H_5\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CO-ONa\end{matrix}\right) + 2(C_6H_5-ONa) + POCl_3 = 2\left(C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CO-O-C_6H_5\end{matrix}\right)$$
$$+ NaPO_3 + 3(NaCl);$$

2. dass man statt Phosphoroxychlorid mit gleich gutem Erfolg auch Phosphorpentachlorid anwenden kann, und zwar in der Weise:

a) dass man zuerst ein Molekül Salicylsäure und ein Molekül Phosphorpentachlorid zusammen erhitzt, wobei sich Salicylchlorid: $\left(C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CO-Cl\end{matrix}\right)$, und Phosphoroxychlorid bilden und nachher auf diese Mischung noch zwei Moleküle Salicylsäure und drei Moleküle Phenol einwirken lässt, oder:

b) indem man direkt drei Moleküle Salicylsäure, drei Moleküle Phenol und ein Molekül Phosphorpentachlorid zusammen schmilzt nach der Gleichung:

$$3\left(C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CO-OH\end{matrix}\right) + 3(C_6H_5-OH) + PCl_5 = 3\left(C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CO-O-C_6H_5\end{matrix}\right) + NaPO_3 + 5(HCl);$$

auch hier lassen sich die Natriumverbindungen der Salicylsäure und des Phenols mit Vortheil anwenden;

3. dass es nicht nöthig ist, direkt von der freien Salicylsäure auszugehen, sondern dass man unmittelbar das rohe Reaktionsgemisch, wie es bei der Salicylsäurebereitung nach der Gleichung:

$$2(C_6H_5-ONa) + CO_2 = C_6H_4\begin{matrix}\diagup ONa \\ \diagdown CO-ONa\end{matrix} + C_6H_5OH$$

erhalten wird, nach einigem Erkalten mit Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentachlorid behandelt, wobei der Gesammtprocess sich durch folgende Gleichung ausdrücken lässt:

$$4(C_6H_5-ONa) + 2(CO_2) + POCl_3 = 2\left(C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CO-O-C_6H_5\end{matrix}\right) + NaPO_3 + 3(NaCl).$$

Das gleiche Verfahren lässt sich anwenden, wenn man vom Kohlensäurephenylester: $CO\begin{matrix}\diagup O-C_6H_5 \\ \diagdown O-C_6H_5\end{matrix}$, ausgeht. Zuerst erhitzt man längere Zeit, am besten in geschlossenen Apparaten, ein Gemenge von Kohlensäurephenylester, Natronhydrat und Phenol auf 180 bis 200°, lässt etwas erkalten und behandelt die rückständige Masse, wie oben angegeben, mit Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentachlorid.

Patentansprüche: Verfahren zur Darstellung der Salicylsäureester der Phenole und Naphtole, genannt „Salole", und zwar:

a) durch Erhitzen von Salicylsäure und Phenol oder Naphtol mit Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid;

b) durch Zusammenschmelzen der Natriumverbindungen oder anderer Metallverbindungen der Salicylsäure und Phenole oder Naphtole mit Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid;

c) durch Behandeln des bei der Salicylsäurefabrikation erhaltenen rohen Reaktionsgemisches mit Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid.

Zu Band I, Seite 685: D. R.-P. Nr. 39074 vom 2. Juli 1886. Erloschen. — Badische Anilin- und Sodafabrik. — Verfahren zur Ueberführung der tetraalkylirten Diamidobenzophenone in die entsprechenden Derivate des Thiobenzophenons [1]).

Unser Verfahren besteht in der Einwirkung des Phosphorpentasulfids auf die tetraalkylirten Diamidobenzophenone.

Zur Darstellung des Tetramethyldiamidothiobenzophenons verfahren wir folgendermaassen:

[1]) Vergl. Ber. (1887) 20, 1731.

1 kg Tetramethyldiamidobenzophenon wird mit 0,2 kg Phosphorpentasulfid innig gemischt und in kleinen Portionen in einen emaillirten Kessel bei 160° C. nicht übersteigender Temperatur eingetragen. Man wartet jedesmal das Zusammenschmelzen der Mischung ab, ehe man neue Portionen einträgt.

Die entstandene Schmelze wird dann zuerst mit Wasser, darauf mit sehr verdünnter Sodalösung und schliesslich wieder mit Wasser ausgekocht.

Zur ferneren Reinigung wird das Produkt zweckmässig in der neun- bis zehnfachen Menge Amylalkohol heiss gelöst und die filtrirte Lösung krystallisiren gelassen.

In ähnlicher Weise lässt sich das Tetraäthyldiamidoderivat des Thiobenzophenons durch Zusammenschmelzen von Tetraäthyldiamidobenzophenon mit etwa $^1/_5$ seines Gewichts an Phosphorpentasulfid bei 120 bis 150° C. darstellen.

Zu Band I, Seite 753: D. R.-P. Nr. **39184** vom 11. August 1886. — Chemische Fabrik, vorm. Hofmann und Schoetensack. — Verfahren zur Darstellung der Salole[1]).

Zur Darstellung der sogenannten Salole (Aether der Salicylsäure mit den Phenolen) wird wie folgt, verfahren:

58 kg Phenolnatrium und 80 kg salicylsaures Natrium werden in gepulvertem Zustande in einem mit Rührwerk und Rückflussrohr versehenen gusseisernen Kessel innigst gemischt und sodann der Einwirkung des Phosgens ausgesetzt. Es vollzieht sich hierauf unter erheblicher Erhitzung eine lebhafte Reaktion, welche nach dem Erkalten des Gefässes durch mässiges Erwärmen zu Ende geführt wird. Aus dem Reaktionsprodukt kann man den Aether vortheilhaft durch Einleiten von Wasserdampf austreiben; derselbe sammelt sich in Form von Oeltropfen unter dem Wasser an, wird am besten durch Einwerfen eines Krystalls zur Erstarrung gebracht und sodann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Es kann auch in folgender Weise verfahren werden:

Man bringt (zweckmässig in dem oben erwähnten Rührkessel) trockenes Phenolnatrium, erwärmt im Oel- oder im Luftbade, am besten auf 150 bis 180° C. und leitet Phosgengas in schwachem Strome ein, während man das Rührwerk langsam umlaufen lässt. Die Masse erweicht, und nach verhältnissmässig kurzer Zeit ist die Reaktion vollendet. Die Gewinnung des reinen Aethers aus der Reaktionsmasse kann auch in diesem Falle leicht durch Behandlung mit Wasserdampf und nachheriges Umkrystallisiren bewirkt werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der sogenannten Salole (Aether der Salicylsäure mit den Phenolen) entweder:

1. durch Behandlung von salicylsaurem Natrium und Natriumphenylat mit Chlorkohlenoxyd, wie folgende Gleichung erläutert:

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\COONa\end{cases} + C_6H_5ONa + COCl_2 = C_6H_4\begin{cases}OH\\COOC_6H_5\end{cases} + 2\,NaCl + CO_2$$

oder:

---

[1]) Vergl. H. Eckenroth, Arch. Pharm. [3] **24**, 928—931; Ber. (1887) **20**, Ref. 140.

2. durch andauerndes Erhitzen bis auf etwa 180° C. von Phenolnatrium in einer Atmosphäre von Chlorkohlenoxyd im Sinne der Gleichung:

$$2\,C_6H_5ONa + COCl_2 = C_6H_4\begin{cases}OH\\COOC_6H_5\end{cases} + 2\,NaCl.$$

Zu Band II, Seite 47: D. R.-P. Nr. 39511 vom 20. April 1886. — Dr. Karl Roth; übertragen an Ludwig Loewe und Co., Kommanditgesellschaft auf Aktien. — Verfahren zur Darstellung von Sprengstoffkomponenten durch Chlorirung und Nitrirung des Steinkohlentheers sowie seiner Theilprodukte.

Als Sprengstoffkomponenten, die in Vermischung mit Sauerstoffträgern brisant wirkende Explosivkörper abgeben, sind bisher von den Benzolderivaten ausser den Nitrokörpern noch Sulfosäuren und deren Salze benutzt worden. Der Nachweis, dass nitrirte Kohlenwasserstoffe und nitrirte Hydroxylverbindungen derselben mit Sauerstoffträgern explosive Mischungen abgeben, wurde von Sprengel (Wagner's Jahresberichte von 1874, S. 434 ff.) geführt. Sulfosäuren des Benzols und Phenols, sowie Salze dieser Substitutionsprodukte brachte Schwarz (Böckmann, Explosive Stoffe, S. 207) namentlich in Vermischung mit chlorsaurem Kali zur Anwendung.

Mittelst des nachstehend beschriebenen Verfahrens gelangte der Erfinder zu einer Klasse von neuen Sprengstoffkomponenten, die bei der durch Sauerstoffträger zu bewirkenden explosiven Verbrennung eine noch grössere Wirkung äussern als Nitro- und Sulfoverbindungen.

Benzolderivate werden nämlich durch das gleichzeitige Vorhandensein von Nitrogruppen und Chlor der explosiven Reaktion durch Sauerstoffträger weit leichter zugänglich gemacht, als dies der Fall ist, wenn nur Nitrogruppen vorhanden sind. Die Gegenwart des aciden Substituenten Chlor übt, wie der Erfinder durch zahlreiche Versuche festgestellt hat, einen lockernden Einfluss auf die Nitrogruppen aus, so dass neben einer Vermehrung des Gasvolumens die Verbrennung auch durch Sauerstoffträger, die, wie salpetersaure Salze, ihren Sauerstoff in relativ fest gebundener Form enthalten, erfolgt, was bei den nur Nitrogruppen führenden Körpern, wie z. B. Nitrobenzol oder Metadinitrobenzol, nur schwer durch Nitrate bewirkt werden kann.

Behufs Herstellung der Chlornitroprodukte aus dem Steinkohlentheer selbst oder aus feinen Theilprodukten bedient sich der Erfinder entweder der Nitrirung von chlorirten Körpern oder der Chlorirung von Nitroprodukten oder der Einwirkung von Mischungen, die einen gleichzeitig nitrirenden und chlorirenden Einfluss auf den Theer oder seine Theilprodukte ausüben, vornehmlich der Mischung von Salpetersäure mit Salzsäure.

Beispiel I. 1 Thl. Chlorbenzol wird nach und nach in ein Gemenge von 3 Thln. koncentrischer Salpetersäure und 6 Thln. englischer Schwefelsäure unter Kühlung des Gefässes eingetragen. Nach beendeter Entwickelung der salpetrigen Dämpfe wird die Reaktion durch Erwärmen vollendet und das Ganze mit Wasser verdünnt. Das je nach der Reinheit des angewendeten Chlorbenzols gelbliche bis braune krystallinische Produkt wird nach dem gehörigen Auswaschen mit Wasser auf Trichtern gesammelt und getrocknet.

Beispiel II. In Phenol, das auf 50° C. erwärmt wird, wird so lange Chlor eingeleitet, bis sich das Gewicht des Inhalts des Gefässes um die Hälfte vermehrt hat. Die halbflüssige krystallinische Masse wird hierauf in kleinen

Portionen in das Dreifache ihres Gewichts Salpetersäure von 1,4 specif. Gew. unter guter Kühlung des Gefässes eingetragen. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wurde das bräunliche Produkt mit einer aus 3 Thln. Salpetersäure von 1,52 specif. Gew. und 5 Thln. englischer Schwefelsäure bestehenden Mischung mässig digerirt. Es stellte nach dem Behandeln mit Wasser und Trocknen das so erhaltene Chlornitroproduct eine braungelbe, zum Theil noch flüssige krystallinische Masse dar.

Beispiel III. 1 Thl. Naphtalin wurde mit 5 Thln. Natronsalpeter und 6 Thln. koncentrirter Schwefelsäure 3 Stunden lang erwärmt. 1 Thl. des rothbraunen, von anhängendem Salz durch Wasser befreiten Nitroprodukts wurde nach dem Trocknen mit 0,8 Thln. seines Gewichtes chlorsaurem Kali vorsichtig vermischt und der Mischung in einem Glasballon 5 Thle. koncentrirte Salzsäure ganz allmälig zufliessen gelassen. Die Chlorentwickelung wurde gegen das Ende hin durch Erwärmen des Glasgefässes in einem Wasserbad vervollständigt. Das Endprodukt stellt eine orangegelbe, leicht schmelzende Masse dar, die ungefähr 1,4 specif. Gewicht besitzt.

Beispiel IV. Zu 6 kg Salpetersäure von 1,45 specif. Gew. wurden 2 kg Kochsalz gefügt und diese Mischung 1 Stunde lang in einem mit Rückflusskühler verbundenen Glasballon mit Hülfe eines Wasserbades auf 60 bis 65° C. erwärmt. Die Kühlung war derart, dass alle chlorsalpetrigen Dämpfe wieder nach dem Gefäss kondensirt zurückgeführt wurden. Hierauf wurde nach und nach in Portionen von je 10 bis 15 g 1 kg Naphtalin eingetragen und die Reaktion durch Erwärmen vollendet. Die von der Flüssigkeit und anhängendem Salz befreite röthliche Masse wurde hierauf in eine Mischung von 3 Thln. koncentrirtester Salpetersäure und 6 Thln. ebensolcher Schwefelsäure eingetragen und damit so lange digerirt, bis keine rothbraunen Dämpfe mehr wahrnehmbar waren. Das Endprodukt ist braungelb und krystallinisch und besitzt ein 1,4 übersteigendes specifisches Gewicht.

Beispiel V. 4 kg der zwischen 190 und 210° C. siedenden Fraktionen des rohen Theeröles wurden in kleinen Portionen in ein Gemenge von 10 kg Salpetersäure von 1,4 specif. Gew. und 5 kg 24 procentiger Salzsäure unter Kühlung des Gefässes eingetragen. Das durch Wasser vollends ausgeschiedene Chlornitroprodukt von öligem, jedoch nach einiger Zeit theilweise krystallinisch werdendem Habitus wurde nach seiner Befreiung von Feuchtigkeit zu je 1 Thl. in ein Gemisch von 3 Thln. koncentrirtester Salpetersäure und 7 Thln. englischer Schwefelsäure eingetragen und nach dem Aufhören der Entwickelung salpetriger Dämpfe mit dem Säuregemisch noch gelinde erwärmt. Das hieraus resultirende Product besitzt ein braunes, schmieriges Aussehen und erstarrt bei etwa 10° C. zu einer krystallinischen Masse.

Nachdem konstatirt worden war, dass die verschiedenen reinen Theilprodukte des Theers, sowie auch das unter Beispiel V. angegebene molekulare Gemenge der Theeröle durch das gleichzeitige Vorhandensein von Chlor und Nitrogruppen viel brisantere Sprengstoffkomponenten abgaben, wie die aus denselben Produkten mit Hülfe der schärfsten Nitrirungsmittel allein hergestellten, nur Nitrogruppen enthaltenden Körper, wendete sich der Erfinder dem Theer selbst zu, um auch diesen Mutterkörper zu chloriren und zu nitriren.

Beispiel VI. 5 kg Steinkohlentheer wurden in eine aus 15 Thln. Salpetersäure von 1,45 specif. Gew. und 12 Thln. 24 procentiger Salzsäure bestehende Mischung nach und nach unter guter Abkühlung des Gefässes eingetragen und die Reaktion gegen das Ende hin durch Erwärmen unter-

stützt. Je 1 Thl. der ausgeschiedenen plastischen Masse wurden hierauf in kleinen Portionen einem Gemenge von 5 Thln. Salpetersäure von 1,52 specif. Gew. und 15 Thln. Schwefelsäure zugefügt und nach beendeter Reaktion das Ganze in viel Wasser gegossen. Das Produkt stellt nach dem Trocknen ein braunes, amorphes Pulver dar.

Das Chlornitroprodukt des Theers, wie es auf die unter Beispiel VI. beschriebene Weise erhalten wurde, ergab bei der Analyse einen 8,3 Proc. betragenden Chlorgehalt. Die übrigen von Beispiel I. bis Beispiel V. beschriebenen Produkte schwankten in ihrem Chlorgehalt zwischen 10 und 21 Proc.

Die nach der einen oder anderen Methode erhaltenen Chlornitroprodukte geben, mit Sauerstoffträgern im ungefähren Verhältniss ihrer zu Kohlensäure und Wasser verbrennbaren Elementarbestandtheile gemischt, ungemein brisant wirkende Sprengkörper ab. Von Sauerstoffträgern gelangten hauptsächlich Salpetersäure von 1,52 spec. Gew., chlorsaures Kali und die verschiedenen Salpeter zur Anwendung. Die Mengen von Sauerstoffträgern, welche auf 1 Gewichtsthl. der Nitrochlorverbindungen zur Anwendung kommen, betragen 2 bis 3,5 Thle., je nach dem disponiblen Sauerstoffgehalt der einzelnen und dem empirisch erhaltenen Maximum der Wirkung. Letzteres zeigte sich am auffallendsten bei einer Mischung von 1 Thl. des Chlornitroproduktes des Naphtalins (nach Beispiel IV. erhalten) mit 2 Thln. Kalisalpeter.

Patentanspruch. Verfahren zur Darstellung von Sprengstoffkomponenten, darin bestehend, dass Theer oder seine Theilprodukte, besonders das Benzol und seine Homologen, das Phenol und seine Homologen, sowie das Naphtalin, der Behandlung mit Chlorirungsmitteln (freies Chlor oder solches entbindende Mischungen) und Nitrirungsmitteln (freie Salpetersäure oder solche entbindende Mischungen) unterworfen werden, wobei diese Behandlungen sowohl in getrennten Operationen nach einander durch successive Chlorirung und Nitrirung oder umgekehrt geschehen, sowie auch in einer Operation durch Behandlung mit Königswasser oder solches entbindende Mischungen vorgenommen werden kann. Die so erhaltenen Produkte werden sodann in Verbindung mit festen Sauerstoffträgern, besonders mit salpetersaurem Kalium, salpetersaurem Natrium oder salpetersaurem Ammonium oder auch mit Mischungen dieser Salze, jedoch mit Ausschluss von chlorsaurem Kalium, zur Darstellung von Sprengstoffen angewendet.

Zu Band I, Seite 485: D. R.-P. Nr. 39563 vom 4. Mai 1886. — Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. — Verfahren zur Darstellung von Abkömmlingen des Phenylmethyloxychinizins durch Einwirkung des Hydrazobenzols[1]) auf Acetondikarbonsäureester.

10 Thle. Hydrazobenzol werden mit 16 bis 22 Thln. Acetondikarbonsäureäthyläther gemischt und vier bis fünf Stunden auf 90 bis 130° erhitzt. Die Schmelze, welche den Phenylmethyloxychinizinkarbonsäureäthyläther enthält, wird mit koncentrirter Natronlauge erwärmt, wobei sich Alkohol abspaltet. Das erhaltene Natronsalz wird mit Salzsäure zerlegt und die sich harzartig abscheidende Phenylmethyloxychinizinkarbonsäure im Oelbade auf 120° erhitzt, bis die Kohlensäureentwickelung ihr Ende erreicht hat.

---

1) Vergl. Ber. (1886) 19, 1771, 2140.

Nach dem Erkalten wird die Schmelze wiederholt mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, die vereinigten Flüssigkeiten mit Ammoniak neutralisirt und die sich ausscheidende krystallinische Masse auf einem Filter gesammelt, gewaschen und in ganz verdünnter Schwefelsäure kochend gelöst und filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisirt beim Erkalten das rohe Phenylmethyloxychinizin aus und kann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser oder aus Aether rein erhalten werden. Die neue Verbindung krystallisirt in schönen weissen Nadeln, welche bei 122° schmelzen.

Patentanspruch: Bei der Darstellung von Phenylmethyloxychinizin die Einwirkung von Hydrazobenzol auf die Ester der Acetondikarbonsäure zwecks Herstellung des Phenylmethyloxychinizinkarbonsäureesters, welcher unter Abspaltung von Alkohol und Kohlensäure das Phenylmethyloxychinizin giebt.

Das Verfahren ist nur in Abhängigkeit von Patent Nr. 32 277 auszuführen.

Zu Band I, Seite 485: D. R.-P. Nr. 39 564 vom 4. Mai 1886. — Gesellschaft für chemische Industrie. — Verfahren zur Darstellung von Abkömmlingen des Chinizins durch Einwirkung des Hydrazobenzols und Homologen auf Acetessigäther und Substitutionsprodukte desselben.

10 Thle. Hydrazobenzol werden mit 10 bis 15 Thln. Acetessigester während 4 bis 5 Stunden auf 90 bis 130° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze wiederholt mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, die vereinigten Flüssigkeiten werden mit Ammoniak neutralisirt, die sich ausscheidende krystallinische Masse wird auf einem Filter gesammelt, gewaschen und in ganz verdünnter Schwefelsäure kochend gelöst und filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisirt beim Erkalten das rohe Phenylmethyloxychinizin aus und kann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser oder aus Aether rein erhalten werden.

Die neue Verbindung krystallisirt in schönen, weissen Nadeln, welche bei 122° schmelzen.

Patentanspruch: Darstellung des Phenylmethyloxychinizins (Az-Phenyl-Py-1-Methyl-3-Oxy-Chinizins) durch Einwirkung von Acetessigäther auf das Hydrazobenzol.

Das Verfahren ist nur abhängig von Patent Nr. 26 429 auszuführen.

Zu Band I, Seite 807: D. R.-P. Nr. 39 662 vom 11. August 1886. — Dr. Fr. von Heyden Nachfolger. — Verfahren zur Darstellung von Oxychinolinkarbonsäuren[1]).

Wie die trockenen Phenolate der Alkalien und Erdalkalien sich mit Kohlensäure unter Druck und bei hoher Temperatur behandelt in die betreffenden Oxykarbonsäuren umlagern, so gelingt es auch vermittelst dieser Reaktion, die trockenen Chinophenolate (Oxychinoline) der Alkalien und Erdalkalien durch Behandlung mit Kohlensäure unter Druck und bei einer

[1]) Vergl. Ber. (1887) 20, 1217, 2690, 2696.

Temperatur von über 100° in die entsprechenden oxychinolinkarbonsauren Salze umzusetzen.

Als Beispiel soll die Ueberführung des Orthooxychinolinnatriums in das orthooxychinolinkarbonsaure Natrium näher beschrieben werden.

Das Natriumsalz des Orthooxychinolins lässt sich leicht darstellen, da es in kaltem Alkohol schwer, in heissem aber leicht löslich ist, sobald man das Orthochinophenol mit heisser alkoholischer Natronlauge neutralisirt.

Das vollständig trockene Salz wird in einem Digestor unter Druck und bei 130 bis 150° C. der Einwirkung der Kohlensäure ausgesetzt. Die Umlagerung vollzieht sich quantitativ nach der Gleichung:

$$C_9H_6N(ONa) + CO_2 = C_9H_5N\begin{cases}COONa\\OH\end{cases}.$$

(Chinophenolnatrium) (chinophenolkarbonsaures Natrium)

Das gebildete Salz der neuen Säure löst man in heissem Wasser, beim Erkalten krystallisirt es in schönen Nadeln.

Aus der heissen Lösung des Natriumsalzes fällt die freie Säure beim Zusatz der nöthigen Menge einer anorganischen Säure aus.

Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in langen gelben Nadeln, die ein Molekül Krystallwasser enthalten, welches bei 110° fortgeht; die wasserfreie Verbindung ist farblos.

Die Säure bildet auch gut krystallisirende Salze mit Säuren; besonders einfach ist das der Chlorwasserstoffsäure zu gewinnen, weil es in der heissen Säure leicht löslich ist, beim Erkalten aber in den schönsten Krystallen sich abscheidet. Durch Wasser werden diese Salze zerlegt. Diese Eigenschaft erleichtert ausserordentlich die Reindarstellung der freien Chinophenolkarbonsäure. Zu derselben lassen sich gleich wie zu dem Orthooxychinolin vier Atome Wasserstoff addiren, ebenso gelingt die Methylirung ohne Schwierigkeit.

In derselben Weise werden auch die isomeren Oxychinoline in die betreffenden Karbonsäuren umgesetzt.

Patentanspruch: Darstellung der Oxychinolinkarbonsäuren aus Oxychinolinalkalien und Erdalkalien durch Behandlung mit Kohlensäure unter Druck und bei einer Temperatur von über 100° C.

Zu Band I, Seite 485: P. R. Nr. 39944 vom 7. August 1886. Erloschen. — Dr. Hans Cornelius in München. — Verfahren zur Darstellung von Hydrazoïnen[1]) durch Kondensation von Hydrazoverbindungen mit Aldehyden.

Mein Verfahren besteht darin, dass man Hydrazobenzol, bezw. eines seiner Homologen oder Substitutionsprodukte mit einem Aldehyd in molekularen Verhältnissen, doch mit einem sehr geringen Ueberschuss an Aldehyd innig mengt und auf eine Temperatur von 120 bis 150° so lange erhitzt, bis

[1]) Vergl. H. Cornelius und B. Homolka, Ber. (1886) 19, 2239.

kein Wasser mehr abgespalten wird. Es findet dabei Kondensation unter Wasseraustritt nach folgendem Schema statt:

$$\begin{array}{l} R_1-NH \\ \quad | \\ R_2-NH \end{array} + H\overset{R_3}{\overset{|}{C}}{:}O = \begin{array}{l} R_1-N \\ \quad | \\ R_2-N \end{array}\!\!>\!\underset{R_3}{\underset{|}{CH}} + H_2O.$$

Das Produkt wird vom überschüssigen Aldehyd durch Ueberleiten von Wasserdampf befreit. Zur weiteren Reinigung löst man (falls nicht nach der Natur der angewendeten Hydrazoverbindung eine Sulfosäure vorliegt, welche in Form eines Alkalisalzes durch Umkrystallisiren zu reinigen ist) das Produkt in heissem Alkohol, versetzt die siedende Lösung mit Wasser, bis zur eben beginnenden Trübung, und lässt erkalten. Hierbei scheidet sich das Hydrazoïn in Blättchen oder als Oel, welches bald zu langen Nadeln erstarrt, aus.

In dieser Weise wurden Hydrazobenzol, Hydrazotoluol, Azophenin[1]), Hydrazobenzolsulfosäure (erhalten durch Reduktion von Metaazobenzolsulfosäure mittelst Zinnchlorür), Hydrazobenzoldisulfosäuren (erhalten durch Reduktion der aus Azobenzol und rauchender H_2SO_4 direkt darzustellenden Azobenzoldisulfosäure) und die entsprechenden Hydrazotoluolsulfosäuren einerseits, mit Benzaldehyd, Ortho-, Meta- und Paranitrobenzaldehyd, Salicylaldehyd, Metamethylbenzaldehyd u. s. w. andererseits kondensirt. Sämmtliche Hydrazoïne besitzen schön gelbe, gelbrothe, braunrothe bis bordeauxrothe Färbungen und liefern (so weit sie nicht bereits selbst Sulfosäuren sind) durch Eintragen in rauchende Schwefelsäure Sulfosäuren, welche die thierische Faser aus neutraler Lösung direkt anfärben.

Die Sulfosäuren der auf die beschriebene Art und Weise erhaltenen Hydrazoïne werden dargestellt, indem man je 50 Thle. des Hydrazoïns in 200 bis 250 Thle. rauchender Schwefelsäure einträgt, bis zur völligen Lösung auf dem Wasserbade erwärmt und schliesslich die Reaktionsmasse in kaltes Wasser eingiesst.

Die Hydrazoïne und ihre Sulfosäuren können als Farbstoffe und zur Herstellung weiterer Farbstoffe Verwendung finden.

Zu Band I, Seite 330: D. R.-P. Nr. 39947 vom 19. September 1886. — Dr. Leonhard Limpach. — Verfahren zur Trennung des Rohxylidins in die für die Farbentechnik wichtigen Isomeren.

Meine Erfindung beruht auf der Beobachtung, dass Metaxylidin ($CH_3:CH_3:NH_2 = 1:3:4$) mit Essigsäure ein schön krystallisirtes Salz erzeugt, während die übrigen Isomeren des Xylidins sämmtlich mit Essigsäure keine krystallisirbaren Salze geben. Giebt man zu Rohxylidin (Handelsprodukt) eine bestimmte Menge Essigsäure (man kann dazu Eisessigsäure oder auch eine verdünnte Essigsäure nehmen), so krystallisirt alles vorhandene Metaxylidin ($CH_3:CH_3:NH_2 = 1:3:4$) als essigsaures Salz aus und kann mit Leichtigkeit durch Absaugen oder Abpressen oder noch besser mittelst Centrifuge (Schleuder) von den übrigen Isomeren getrennt werden. Auf

[1]) Soll heissen Diphenin (Diamidohydrazobenzol).

diese Weise erhält man das Metaxylidin sofort absolut rein. Durch mehrere Versuche wurde ermittelt, dass der Durchschnittsgehalt an reinem Metaxylidin in der Regel 40 bis 50 Proc. des Rohxylidins beträgt. Man braucht deshalb eigentlich nur so viel Essigsäure zuzusetzen, als dem durch einen kleinen Vorversuch ermittelten Gehalt an Metaxylidin entspricht.

In der Regel giebt folgendes Beispiel gute Resultate:

121 g Xylidin (Handelsprodukt) werden mit 30 g hundertprocentiger oder entsprechend mehr einer verdünnten Essigsäure versetzt. Nach einiger Zeit beginnt die Krystallisation in langen Nadeln; dieselbe ist nach Verlauf von 24 Stunden beendet. Die Krystalle werden nun durch Absaugen oder Abpressen oder Schleudern von den isomeren Basen getrennt und repräsentiren das essigsaure Metaxylidin in absoluter Reinheit.

Die Mutterlaugen, d. h. das abgetrennte Basengemisch, enthalten unter anderen noch eine sehr werthvolle Base, das Paraxylidin ($CH_3:NH_2:CH_3 = 1:2:4$), welches daraus mittelst Salzsäure als salzsaures Salz gewonnen werden kann. Man versetzt zu diesem Zweck 1 Mol. der Mutterlaugen mit 1 Mol. wässeriger Salzsäure und trennt das nach Verlauf von einigen Tagen auskrystallisirte salzsaure Salz durch Pressen oder Schleudern. In der Regel können auf diese Weise noch 20 bis 25 Proc. vom angewendeten Rohxylidin als salzsaures Salz gewonnen werden. Die nach Abtrennen des salzsauren Salzes resultirenden Mutterlaugen, hauptsächlich aus den isomeren Orthoderivaten des Xylidins bestehend, lassen sich ebenfalls sehr gut technisch verwerthen.

Der Hauptwerth dieser Erfindung besteht in dem Auffinden einer billigen und technisch äusserst leicht ausführbaren Methode zur Trennung des reinen Metaxylidins bezw. Paraxylidins von den übrigen Isomeren.

Patentansprüche: 1. Die Gewinnung bezw. Abscheidung des reinen Metaxylidins ($CH_3:CH_3:NH_2 = 1:3:4$) aus dem Rohxylidin des Handels durch Versetzen mit Essigsäure.

2. Die Gewinnung des Paraxylidins mittelst Salzsäure oder irgend einer anderen anorganischen Säure aus den nach Entfernung des Metaxylidins durch Essigsäure resultirenden Mutterlaugen.

Zu Band I, Seite 685: D. R.-P. Nr. 40374 vom 22. Oktober 1886. Erloschen. — Badische Anilin- und Sodafabrik. — Verfahren zur Ueberführung des Tetramethyl- und Tetraäthyldiamidobenzophenons in die entsprechenden Derivate des Thiobenzophenons.

Nach unseren neueren Beobachtungen erfolgt die Ueberführung der tetraalkylirten Diamidobenzophenone in die entsprechenden Derivate des Thiobenzophenons leicht und glatt, wenn man Schwefelwasserstoff auf die in unserem Patent Nr. 27789 beschriebenen reaktionsfähigen Zwischenprodukte (Patentanspruch 5) einwirken lässt[1]). Zu diesem Zwecke kann man sich des freien Schwefelwasserstoffs oder seiner durch Säuren zersetzbaren Verbindungen bedienen.

---

[1]) Vergl. dazu Ber. (1887) 20, 2857, 3266.

Beispiel Nr. 1. 100 Gewthle. Tetraäthyldiamidobenzophenon werden mit 32 Gewthln. Phosphoroxychlorid und 40 Gewthln. Toluol kurze Zeit (bis zur Vollendung der in unserem Patent Nr. 27 789 beschriebenen Umwandlung der Ketonbase in ihr blaues Halogenderivat) erwärmt. Ueber die im kochenden Wasserbade befindliche Mischung leitet man dann unter Rühren einen Strom trockenen Schwefelwasserstoffs so lange ein, bis eine herausgenommene Probe sich in kaltem Wasser nicht mehr mit blauer Farbe löst. Die Schmelze wird hierauf in Wasser vertheilt, Soda bis zur Neutralisation zugesetzt und das Toluol mit Wasserdampf abgetrieben. Das Thioketon bleibt als braune, feinkörnige Masse zurück und kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol vollends gereinigt werden.

Zur Darstellung von Tetramethyldiamidothiobenzophenon wendet man zweckmässig auf 100 Gewthle. Tetramethyldiamidobenzophenon 38 Gewthle. Phosphoroxychlorid und 400 Gewthle. Toluol an und verfährt wie oben.

Beispiel Nr. 2. In eine Lösung von 100 Gewthln. Tetramethyldiamidobenzophenon in der vierfachen Menge Chloroform werden bei 15 bis 20° C. 37 Gewthle. Phosgen eingeleitet. Nachdem die Kohlensäureentwickelung aufgehört hat, wird die entstandene blaue Lösung des Halogenderivats in eine Lösung von 90 Gewthln. krystallisirtem Schwefelnatrium in etwa 800 Gewthln. Wasser eingetragen und anhaltend gerührt, bis die sofort eintretende Thioketonbildung beendigt ist, was man, wie unter Beispiel 1 angegeben, erkennt. Die Chloroformschicht, in welcher sich ein Theil des Thioketons bereits ausgeschieden hat, wird dann von der Salzlösung getrennt und das Chloroform etwa zur Hälfte abdestillirt. Nach dem Erkalten wird das krystallinisch ausgeschiedene Thioketon mechanisch von der Mutterlauge getrennt.

Zu Band I, Seite 690: D. R.-P. Nr. 40 377 vom 4. November 1886. 2. Zusatz zum Patent Nr. 26 429. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning. — Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Dimethylphenyloxypyrazol (Antipyrin).

Die Darstellung von Oxypyrazolen, wie sie im Hauptpatent beschrieben ist, kann auch in der Weise modificirt werden, dass man sekundäre symmetrische aromatische Hydrazine, wie z. B. symmetrisches Methylphenylhydrazin, auf Acetessigester nach folgender Gleichung einwirken lässt:

$$\underset{\text{(Methylphenylhydrazin)}}{C_6H_5.NH.NH.CH_3} + \underset{\text{(Acetessigester)}}{CH_3.CO.CH_2.CO_2C_2H_5}$$

```
                 CH3
                  |
              ,N——N
  = C6H5 ⁄   |     \        + H2O + C2H5.OH.
             CO—C=C—CH3
                H
  (Dimethylphenyloxypyrazol)
```

Die Ausführung der Operation geschieht wie folgt:

Aequivalente Mengen Acetessigester und symmetrisches Methylphenylhydrazin werden im Oelbade auf 140° bis zur Beendigung der Wasser- und Alkoholabscheidung erhitzt, und das gebildete Dimethylphenyloxypyrazol

wird durch Auslaugen mit Wasser der Schmelze entzogen. Dasselbe besitzt alle früher für dasselbe angegebenen Eigenschaften. Es ist leicht löslich in Wasser und hat den Schmelzpunkt 113°.

Analog wurde auch das Verfahren bei symmetrischem Aethyl- und Allylphenylhydrazin bereits angewendet.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Dimethylphenyloxypyrazol, darin bestehend, dass man das symmetrische Methylphenylhydrazin auf Acetessigsäureester einwirken lässt.

Zu Band I, Seite 368: D. R.-P. Nr. 40379 vom 25. November 1886. — Kalle und Co. — Verfahren zur Darstellung der Nitrosoderivate der sekundären aromatischen Amine[1]).

Wir erhalten die Nitrosoderivate der sekundären aromatischen Amine durch die Einwirkung von kalter, alkoholischer Salzsäure auf die betreffenden Nitrosamine. Diese erleiden hierbei eine einfache molekulare Umlagerung, indem die Nitrosogruppe vom Stickstoff des Amins losgelöst wird und in den Benzolkern eintritt.

Es ist weniger vortheilhaft, das in alkoholischer Salzsäure gelöste sekundäre Amin mit salpetriger Säure zu behandeln.

Man versetzt z. B. Methylphenylnitrosamin in der Kälte mit der zweifachen Menge starker alkoholischer Salzsäure. Die Mischung färbt sich fast momentan dunkelorange, und nach einiger Zeit gesteht sie zu einem Krystallbrei von salzsaurem p-Nitrosomonomethylanilin.

Derselbe Körper entsteht auch, wenn eine Lösung von Monomethylanilin in etwa der zweifachen Menge alkoholischer Salzsäure unter guter Kühlung mit salpetriger Säure behandelt wird.

Das Nitrosomonomethylanilin entspricht in seinen Eigenschaften dem von Baeyer und Caro entdeckten Nitrosodimethylanilin.

Die Darstellung der anderen Körper dieser Reihe erfolgt genau in der oben beschriebenen Weise.

Dieselben werden angewendet zur Darstellung von Indaminen, Indophenolen, Indulinen, Gallocyaninen, Safraninen, Methylenblaus und von Meldola'schen Farbstoffen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der Nitrosoderivate der sekundären aromatischen Amine durch Einwirkung von kalter, alkoholischer Salzsäure auf die betreffenden Nitrosamine oder von salpetriger Säure auf die in alkoholischer Salzsäure gelösten sekundären Amine. Es kommen zur Verwendung die Monoalkylderivate des Anilins, Toluidins, Xylidins, Kumidins und des α- und β-Naphtylamins, das Diphenylamin, Ditolylamin und Phenyltolylamin, das α-α-, β-β- und α-β-Dinaphtylamin, das Phenyl- und Tolyl-α- und β-Naphtylamin, die Tetrahydrochinoline und die hydrirten Methyl- und Dimethylchinoline.

Zu Band I, Seite 330: D. R.-P. Nr. 40424 vom 13. Januar 1887. — A. Wülfing. — Verfahren zur Trennung des Paratoluidins aus seinen Mischungen mit Orthotoluidin und Anilin.

1) Vergl. Ber. (1886) 19, 2991; (1887) 20, 1247, 2471.

Wenn man ein Gemisch von Paratoluidin, Orthotoluidin und Anilin mit gleichen Molekülen Schwefelsäure im Luftbade auf 170 bis 175° vier bis fünf Stunden lang erhitzt, so werden nur Anilin und Orthotoluidin in ihre Sulfosäuren verwandelt, während das Paratoluidin bei den obigen Bedingungen als schwefelsaures Salz zurückbleibt. Erst bei bedeutend energischerer Sulfurirung durch längere Einwirkung bei höherer Temperatur wird das schwefelsaure Paratoluidin in seine Sulfosäure übergeführt.

Um diese Eigenschaft des Paratoluidins zur Trennung desselben von dem Anilin oder Orthotoluidin zu benutzen, kann man entweder von dem Gemisch der Basen als solcher oder aber besser von deren schwefelsauren Salzen ausgehen. Vor allen Dingen kommen hier das rohe, 35 bis 40 Proc. Paratoluidin enthaltende Toluidin und die Echappés der Fuchsinfabrikation in Betracht.

Man mischt auf geeigneten bleiernen oder verbleiten Hürden das Basengemisch unter Rühren mit dem gleichen Gewicht englischer Schwefelsäure oder 2 Thle. der schwefelsauren Salze ebenfalls auf den Hürden selbst mit 1 Thl. Schwefelsäure. Die schwefelsauren Salze werden aus dem Oel durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure, Erkaltenlassen, Centrifugiren oder Pressen und Mahlen erhalten.

Diese auf die eine oder andere Weise beschickten Hürden werden nun so lange in einem geeigneten Luftbade auf 170 bis 175° erhitzt, bis eine alkalisch gemachte Probe bei der Destillation mit Wasserdampf reines Paratoluidin abgiebt. Hierzu genügen in der Regel vier Stunden. Alsdann entfernt man die Hürden aus dem Ofen, versetzt den Inhalt, welcher eine hellgraue, feste Masse darstellt, in einem mit Rührwerk versehenen Montejus mit Kalkbrei bis zur alkalischen Reaktion und bläst durch eingeleiteten Wasserdampf das Paratoluidin ab. Nach beendeter Destillation drückt man den Inhalt des Montejus durch eine Filterpresse ab und trennt auf diese Weise den Gyps von der Lösung der Kalksalze der Orthotoluidinsulfosäure, bezw. der Mischung dieser Säure mit der Sulfanilsäure. Die Sulfosäuren werden entweder auf Azofarbstoffe verarbeitet oder aber durch vorsichtige trockene Destillation in Orthotoluidin, bezw. in eine Mischung von Orthotoluidin mit Anilin übergeführt.

Patentanspruch: Verfahren zur Abscheidung des Paratoluidins aus seinen Mischungen mit Anilin, Orthotoluidin oder beiden durch Umwandeln des Anilins und Orthotoluidins in ihre Monosulfosäuren mittelst Erhitzen der Anilinöle, bezw. deren schwefelsauren Salze mit Schwefelsäure und Trennen der Sulfosäuren von dem als schwefelsaures Salz intakt zurückbleibenden Paratoluidin durch Abtreiben des alkalisch gemachten Reaktionsproduktes.

Zu Band I, Seite 732: D. R.-P. Nr. 40747 vom 20. Februar 1887. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning. — Verfahren zur Darstellung von Ketonsäureestern und Ketoketonen durch Einwirkung zweier Säureester auf einander oder von Säureestern auf Ketone bei Gegenwart von Natriumalkylaten.

Durch Einwirkung eines Säureesters auf einen anderen, der an dem der Karboxyäthylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom noch vertretbaren

Wasserstoff hat, entstehen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Natriumäthylat in beträchtlicher Menge Ketonsäureester bezw. deren Natriumverbindung. So bildet sich bei Einwirkung von Natriumäthylat auf ein Gemenge von Benzoëester und Essigester Natriumbenzoylessigester:

$$C_6H_5.COOC_2H_5 + CH_3.COOC_2H_5 + NaOC_2H_5 = C_6H_5.CO.CHNa.COOC_2H_5 + 2\,C_2H_5OH,$$

aus welchem durch Zusatz von Essigsäure der Benzoylessigester selbst abgeschieden werden kann.

Weiter entstehen durch Einwirkung von Säureestern auf Ketone unter den gleichen Bedingungen Ketoketone oder durch Einwirkung von Kohlensäureestern Ketonsäureester; so erhält man aus Benzoësäureester und Aceton Benzoylaceton:

$$C_6H_5.COOC_2H_5 + CH_3.CO.CH_3 = C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3 + C_2H_5OH,$$

oder aus Benzoësäureester und Acetophenon Benzoylacetophenon:

$$C_6H_5.COOC_2H_5 + CH_3.CO.C_6H_5 = C_6H_5.CO.CH_2.CO.C_6H_5 + C_2H_5.OH,$$

oder aus Kohlensäureester und Acetophenon Benzoylessigester:

$$C_6H_5.CO.CH_3 + CO(OC_2H_5)_2 = C_6H_5.CO.CH_2.COOC_2H_5 + C_2H_5.OH.$$

An folgenden Beispielen mag die Ausführung derartiger Operationen erläutert werden.

1 Mol. Natriumäthylat wird mit 1 Mol. Benzoëester auf dem Wasserbade 1 bis 2 Stunden erwärmt, der entstandene dicke Brei mit Essigester (2 Mol.) gut durchgemengt und das Ganze längere Zeit (1 bis 2 Tage) auf dem Wasserbade erhitzt. Alsdann wird 1 Mol. Eisessig und danach Wasser zugefügt; das abgeschiedene Oel wird, nachdem es mit Sodalösung gewaschen und mit Kaliumkarbonat getrocknet worden ist, im Vakuum rektificirt, wobei zunächst Acetessigester und unveränderter Benzoëester, nachher reiner Benzoylessigester überdestillirt. Der so erhaltene Ester zeigt alle Eigenschaften des von Baeyer und Perkin (Ber. XVI, 2128) aus Phenylpropiolsäureester dargestellten.

Die Gewinnung desselben Esters aus Acetophenon und Kohlensäureester erfolgt in ganz ähnlicher Weise, indem man Natriumäthylat (1 Mol.) mit einem Gemenge gleicher Moleküle Kohlensäureester und Acetophenon längere Zeit auf 100° erhitzt, nachher Eisessig und Wasser zufügt und aus dem ausgefällten Oel den Benzoylessigester durch fraktionirte Destillation im Vakuum abscheidet.

Die Darstellung von Ketoketonen mag an folgendem Beispiel erläutert werden.

1 Mol. Natriumäthylat wird mit einem Gemenge von 1 Mol. Acetophenon und 1 Mol. Benzoësäureester gut vermischt und so einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die entstandene gelbe, krystallinische Masse, im Wesentlichen aus dem Natriumsalz des Benzoylacetophenons (Dibenzoylmethans) bestehend, wird mit kaltem Wasser ausgezogen und in die wässerige Lösung Kohlensäure eingeleitet, worauf sich das Benzoylacetophenon in fast reinem Zustande und mit allen den von Baeyer und Perkin (Ber. XVI, 2134) angegebenen Eigenschaften abscheidet.

An Stelle der erwähnten Ester (Benzoësäureester und Kohlensäureester) können in Anwendung kommen: Nitrobenzoësäureester, Phtalsäureester, Paradimethylamidobenzoësäureester, statt des Acetophenon dessen Nitrosubstitutionsprodukte.

Die erwähnten Ketonsäureester und Ketoketone dienen als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Verbindungen, welche als Medikamente verwendet werden können.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Ketonsäureestern, darin bestehend, dass man bei Gegenwart von Natriumalkylat Kohlensäureester auf Aceton, Acetophenon oder Nitroacetophenon einwirken lässt.

2. Verfahren zur Darstellung von Ketonsäureestern, darin bestehend, dass man auf Essigester, Buttersäureester oder Valeriansäureester in Gegenwart von Natriumalkylat Benzoësäureester, Nitrobenzoësäureester, Dimethylamidobenzoësäureester oder Phtalsäureester einwirken lässt.

3. Verfahren zur Gewinnung von Ketoketonen durch Einwirkung von Benzoësäureester, Nitrobenzoësäureester, Dimethylamidobenzoësäureester oder Phtalsäureester auf Aceton, Acetophenon oder Nitroacetophenon bei Gegenwart von Natriumalkylat.

Zu Band I, Seite 456: D. R.-P. Nr. **40889** vom 7. November 1886. Erloschen. — Prof. Dr. M. Nencki und Dr. J. Berlinerblau. — Verfahren zur Darstellung von Indol und Methylketol.

Während die bisherigen Synthesen des Indols fast ausschliesslich auf Ueberhitzung von alkylirten Anilinderivaten in glühenden Röhren beruhen, bietet die in Folgendem beschriebene Methode ein neues Verfahren, um Indol und dessen Derivat: Methylketol, auf einfachem Wege darzustellen. Als Prototyp desselben gilt die Darstellung des Indols im engeren Sinne aus Anilin und Monochloraldehyd, indem durch Erwärmen dieser beiden Körper bei höherer Temperatur die Reaktion unter Wasser- und Salzsäureabspaltung nach folgender Gleichung vor sich geht:

$$C_6H_5NH_2 + CH_2Cl.C\left\{\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right. = C_8H_7N + HCl + H_2O.$$

Es ist aber nicht gerade nothwendig, den schon fertig gebildeten Monochloraldehyd zu dieser Reaktion zu benutzen, vielmehr kann seine Muttersubstanz, d. i. der Bichloräther: $CH_2Cl.CHCl.OC_2H_5$, unter Verhältnissen direkt angewendet werden, welche die Entstehung des Monochloraldehyds bedingen. Da nun Wasser den Bichloräther in Monochloraldehyd umwandelt, so gelangt man durch Einwirkung desselben auf ein Gemenge von Anilin und Wasser, wie weiter unten beschrieben, auf einfache Weise zum Indol.

Auch Monochloracetal $[CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2]$ kann für diese Synthese verwendet werden, wenn dafür gesorgt wird, dass bei der Reaktion die beiden Aethylgruppen und ein Sauerstoff abgespalten werden, und dies gelingt z. B. bei der Einwirkung des genannten Körpers auf ein Gemenge von Anilin und dessen salzsaures Salz bei höherer Temperatur.

Unter Anwendung von Monochloraldehyd führt folgendes Verfahren zur Gewinnung von Indol:

Zwei Gewichtstheile Anilin werden mit einem Gewichtstheil Monochloraldehyd am Rückflusskühler erhitzt, bis der Geruch nach Monochloraldehyd verschwunden ist; hierauf wird das entstandene Wasser abdestillirt und der Rückstand noch einige Stunden auf 210 bis 220^0 erhitzt. Aus der ent-

standenen Schmelze kann das Indol mit Wasserdämpfen überdestillirt und als pikrinsaures Indol abgeschieden werden.

Als zweckmässig hat es sich herausgestellt, wie erwähnt, die Bildung des Monochloraldehyds während des Gesammtprocesses stattfinden zu lassen, so dass man statt des Monochloraldehyds Bichloräther verwendet.

Bei Anwendung des Bichloräthers erhält man nun das Indol vortheilhaft nach folgendem Verfahren:

In einem geräumigen Kolben werden 50 g Anilin mit dem gleichen Volumen Wasser auf dem Sandbade am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt und hierauf aus einem Tropftrichter 25 g Bichloräther nach und nach zugegeben. Dann wird die Flüssigkeit noch etwa eine Stunde im Kochen erhalten und hierauf das Wasser und überschüssiges Anilin abdestillirt. Das Reaktionsprodukt wird nunmehr in gleichem Kolben ungefähr vier Stunden auf 210 bis 230° erhitzt. Aus der erkalteten Schmelze kann das Indol mit Wasserdämpfen übergetrieben und mittelst Salzsäure und Pikrinsäure als Pikrat: $C_8H_7N.C_6H_2(NO_2)_3OH$, in gelbrothen Nadeln gefällt werden, oder es kann direkt mit Aether ausgezogen und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden. Das Indol ist identisch mit dem von Baeyer aus Indigo und von Nencki bei der Eiweissfäulniss erhaltenen Körper, dessen Schmelzpunkt bei 52° liegt.

Die Darstellung des Derivats des Indols, des Methylketols, aus Monochloraceton und Anilin geschieht in ganz gleicher Weise mit dem Unterschied, dass man dem Anilin kein Wasser zusetzt, sondern die beiden Körper in reinem Zustande auf einander einwirken lässt. Dieses Methylketol (C_9H_9N) ist identisch mit dem zuerst von A. Baeyer erhaltenen Körper mit einem bei 59° liegenden Schmelzpunkt.

Was den Verlauf der Reaktion betrifft, so hat ein eingehendes Studium desselben in seinen einzelnen Phasen Nachstehendes ergeben.

Wird ein Gewichtstheil Bichloräther mit zwei Gewichtstheilen Anilin in wässeriger oder stark verdünnter alkoholischer Lösung zusammengebracht und das Gemenge gut gekühlt, so entsteht einerseits salzsaures Anilin, andererseits ein neuer chlorhaltiger Körper, der sich in weissen, amorphen Flocken abscheidet und den man Chloräthylidenanilin nennen muss. Dieser Vorgang wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$2(C_6H_5.NH_2) + CH_2Cl.CHCl.O.C_2H_5 = C_6H_5.NH_2, HCl$$
$$+ C_2H_5.OH + C_6H_5.N{=}CH{-}CH_2.Cl.$$

Das Chloräthylidenanilin ($C_6H_5N{=}CH{-}CH_2.Cl$) ist ein amorphes, in trockenem Zustande gelbliches Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; Schmelzpunkt bei 136° C. Erhitzt man diesen Körper mit zwei Aequivalenten Anilin über seinen Schmelzpunkt (etwa 140 bis 150°), so findet eine lebhafte Reaktion statt, und es entsteht neben salzsaurem Anilin ein zweites, jetzt chlorfreies Produkt, das als Aethylidendianilin bezeichnet werden muss. Nachstehende Gleichung mag ein Bild von dieser Reaktion geben:

$$C_6H_5.N{=}CH{-}CH_2.Cl + 2(C_6H_5.NH_2) = C_6H_5.NH_2, HCl$$
$$+ C_6H_5.N{=}CH{-}CH_2{-}NH.C_6H_5.$$

(Aethylidendianilin)

Das Aethylidendianilin ist ebenfalls amorph und von gelber Farbe. Unlöslich in Wasser, ist es dagegen in Alkohol, Aether und dergl. löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 103°.

Sowohl das Chloräthylidenanilin wie auch das Aethylidendianilin werden chemisch rein erhalten durch Auflösen in heissem Alkohol und Abkühlen der Lösung, wobei sie sich in amorphen Flocken ausscheiden.

Aus dem Aethylidenanilin entsteht dann das Indol durch Erhitzen auf 210 bis 230° nach der Gleichung:

$$(C_{14}H_{14}N_2) = (C_6H_7N) + (C_8H_7N).$$

(Aethyliden-dianilin) (Anilin) (Indol)

Zu Band I, S. 624: D. R.-P. Nr. 40893 vom 7. December 1886. — Farbenfabriken, vorm. Fr. Baeyer und Co. — Verfahren zur Darstellung von Naphtoltri- und Dioxynaphtalindisulfosäure.

Nach Senhofer (Ber. Bd. 8, S. 1486) entsteht beim Erhitzen von Naphtalin mit Vitriolöl und Phosphorsäureanhydrid auf 260° C. in geringen Ausbeuten eine Naphtalintetrasulfosäure, welche, mit einem Ueberschuss von Aetzkali erhitzt, ein neues Phenol des Naphtalins (vermuthlich Tetroxynaphtalin) liefert.

1. Wir haben nun gefunden, dass die Darstellung der Naphtalintetrasulfosäure sehr glatt und gut von statten geht, wenn man Naphtalin mit starker rauchender Schwefelsäure längere Zeit auf 150° C. übersteigende Temperatur erhitzt.

Als bestes Verfahren zur Darstellung empfiehlt sich folgendes:

100 kg reines Naphtalin werden langsam in 500 kg rauchender Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt eingetragen und darauf im Oelbade auf 160° C. erhitzt.

Nach neun Stunden ist die Sulfurirung vollendet und die Sulfirungsmasse von derben Krystallen der gebildeten Tetrasulfosäure durchsetzt. Man giesst die Schmelze in Wasser, neutralisirt mit Kalk, führt das so gebildete Kalksalz durch Kochen mit Soda in das Natronsalz über und dampft zur Trockne.

Man erhält dann das Natronsalz der Naphtalintetrasulfosäure, welches, wie alle Salze dieser Säure, in Wasser ausserordentlich löslich ist.

An Stelle der rauchenden Säure lässt sich mit demselben Erfolg Monochlorhydrin verwenden.

2. Erhitzt man nun die Salze der Naphtalintetrasulfosäure mit freien Alkalien bis 200° C., so bildet sich zuerst eine Naphtoltrisulfosäure, welche mit Diazo- bezw. Tetraverbindungen gelbrothe bis blauviolette, in Wasser ausserordentlich leicht lösliche, auf Wolle langsam ziehende, daher leicht gleichmässig färbende Farbstoffe liefert.

Am besten verfährt man in folgender Weise:

100 kg naphtalintetrasulfosaures Natron werden in möglichst wenig Wasser gelöst, circa 60 kg Aetznatron zugefügt und dann in einem mit Rührwerk versehenen Druckkessel ca. sechs Stunden auf 180° C. erhitzt. Man giesst dann die Schmelze in Wasser, säuert an, zersetzt durch Kochen das gebildete schwefligsaure Natron und stumpft die überschüssige Säure darauf mit Soda ab. Es ist das Natronsalz einer Naphtoltrisulfosäure gebildet worden, welches sich so direkt weiter auf Farbstoffe verarbeiten lässt.

3. Uebersteigt man aber beim Schmelzen der naphtalintetrasulfosauren Salze mit Alkali die Temperatur von 200° C., so geht die zuerst gebildete Naphtoltrisulfosäure in Dioxynaphtalindisulfosäure über, deren Salze in Wasser und Alkohol ebenfalls leicht löslich sind. Das genauere Verfahren zur Darstellung ist mit Ausnahme der höheren Temperatur (am besten heizt man auf 250° C.) identisch mit dem unter 2. beschriebenen Verfahren, bei welchem sich ebenfalls an Stelle von Natron ein anderes Alkali, an Stelle der Druckkessel offene Gefässe verwenden lassen.

4. Die so gebildeten dioxynaphtalindisulfosauren Salze geben nun in Kombination mit Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen gelbbraune bis rothbraune, violette und blaue Azofarbstoffe, welche sich vor den Farbstoffen der Dioxynaphtalinmonosulfosäure durch ihre grössere Löslichkeit in Wasser und durch gleichmässiges Färben auszeichnen und durch Einwirkung von 1 Mol. der ersteren auf 2 Mol. Diazo- bezw. 1 Mol. Tetrazoverbindungen entstehen. Auch unterscheiden sich dieselben von den Farbstoffen der durch Sulfiren von Dioxynaphtalin erhaltenen Dioxynaphtalindisulfosäuren, welche von Griess, Ber. Bd. 13, S. 1960, und in dessen Patent Nr. 3224 beschrieben sind, sehr wesentlich durch ihre Nüance. Während die Griess'sche Dioxynaphtalindisulfosäure mit Diazoverbindungen gelbe, rothe und violette Farbstoffe liefert, entstehen aus unserer Dioxynaphtalindisulfosäure mit Diazoverbindung nur braune Farbstoffe.

Als Beispiele der Farbstoffbildung mögen folgende dienen:

a) Farbstoff aus Diazonaphtalin und dioxynaphtalindisulfosaurem Natron.

50 kg salzsaures α-Naphtylamin werden in Wasser gelöst, mit 60 kg Salzsäure von 21° B. versetzt und nach dem Kühlen mit Eis mit einer wässerigen Lösung von 20 kg Natriumnitrit diazotirt.

Die so gebildete farblose Lösung des Diazonaphtalins lässt man darauf unter gutem Rühren langsam in eine durch Zusatz von 60 kg Soda bis zum Schluss alkalisch gehaltene Lösung von dioxynaphtalindisulfosaurem Natron, deren Gehalt in bekannter Weise bestimmt wurde (erforderlich sind 55 kg), einlaufen. Den so gebildeten braunen Farbstoff salzt man aus, filtrirt ab und trocknet. Derselbe bildet ein schwarzes, amorphes Pulver, das sich in Wasser mit tief dunkelbraunrother Farbe sehr leicht löst und Wolle intensiv färbt.

In derselben Weise lassen sich aus allen primären Aminen und deren Sulfo- oder Karbonsäuren gelb- bis rothbraune Farbstoffe darstellen, wobei wir unter Aminen verstehen: Anilin, Toluidin, Xylidin, Kumidin, Amidophenoläther, α- und β-Naphtylamin.

b) Farbstoff aus Tetrazodiphenyl und dioxynaphtalindisulfosaurem Natron.

50 kg schwefelsaures Benzidin werden in Wasser fein suspendirt, mit 50 kg Salzsäure von 21° B. versetzt und zu der mit Eis gekühlten Lösung 22 Thle. Natriumnitrit, in 100 Liter Wasser gelöst, langsam hinzulaufen gelassen. Das dann gebildete Tetrazodiphenylchlorid giesst man darauf in eine durch Zusatz von 60 kg Soda alkalisch gemachte Lösung von 60 kg dioxynaphtalindisulfosaurem Natron, salzt den sich hierbei bildenden violetten Farbstoff aus und trocknet ihn.

An Stelle des Tetrazodiphenyls lässt sich mit demselben Erfolg die Tetrazoverbindung jedes anderen Paradiamins, deren Sulfo- oder Karbonsäuren verwenden.

Unter Paradiaminen verstehen wir Benzidin, Tolidin, Diamidodixylyl, Diamidodiphenoläther, Diamidostilben und Diamidofluoren.

Patentansprüche: 1. Ueberführung der naphtalintetrasulfosauren Salze in naphtoltrisulfosaure Salze durch Schmelzen derselben mit freien Alkalien in offenen oder geschlossenen Gefässen bis 200° C.

2. Verfahren zur Darstellung von dioxynaphtalindisulfosauren Salzen durch Erhitzen von naphtalintetrasulfosauren Salzen mit ätzenden Alkalien mit oder ohne Druck auf 200° C. übersteigender Temperatur.

Zu Band I, Seite 528: D. R.-P. Nr. 40901 vom 5. März 1887. — Badische Anilin- und Sodafabrik. — Verfahren zur Darstellung von Chinolinparasulfosäure.

Durch direkte Sulfonirung des Chinolins sind bis jetzt nur zwei Monosulfonsäuren (Ortho- und Meta-) und zwei Disulfonsäuren (α- und β-) erhalten worden. Bei mehrtägigem Erhitzen von Chinolin mit der zehnfachen Menge rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade (Ann. Chem. Bd. 155, S. 313) bildet sich fast ausschliesslich die Chinolinorthosulfonsäure nebst wenigen Procenten der isomeren Metasäure, bei Steigerung der Temperatur auf 140 bis 150° C. nimmt die Menge der letzteren zu (Ber. XIV, 442, 1366, 2570; XV, 683, 1979). Erhitzt man das Gemenge der beiden isomeren Chinolinmonosulfosäuren mit dem $1^1/_2$ fachen bis doppelten Gewicht rauchender Schwefelsäure auf eine Temperatur von 200 bis 240° C., oder besser mit der zweifachen Menge rauchender Schwefelsäure 18 Stunden im Druckrohr auf 250° C., oder wendet man direkt Chinolin und eine entsprechend grössere Menge rauchender Schwefelsäure an, so entstehen die α- und β-Chinolindisulfosäuren (D. R.-P. Nr. 29920; Ber. XIX, S. 996).

Unter keiner der genannten Sulfonirungsbedingungen ist eine Bildung der Chinolinparasulfonsäure bisher beobachtet worden.

Unsere Erfindung beruht nun auf der bisher unbekannten Thatsache, dass sich die Chinolinortho- und Metasulfonsäuren vollständig in die mit ihnen isomere Parasulfonsäure umlagern, wenn man sie, in koncentrirter Schwefelsäure gelöst, auf eine nahe an 300° C. liegende Temperatur erhitzt. Eine weitergehende Sulfonirung findet hierbei nicht statt, da für eine solche, wie vorstehend erwähnt, die Wirkung von rauchender Schwefelsäure oder freiem Schwefelsäureanhydrid eine wesentliche Bedingung ist.

Zur Darstellung der Chinolinparasulfonsäure kann man sich daher der fertig gebildeten Ortho- und Metasulfonsäuren bedienen und diese mit etwa der vierfachen Gewichtsmenge Schwefelsäure von 66° B. auf 275 bis 280° C. erhitzen.

Zweckmässiger wendet man indessen das Säuregemenge an, wie solches bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Chinolin entsteht, und entfernt vor dem Erhitzen auf die erwähnte Umlagerungstemperatur einen etwa noch vorhandenen Ueberschuss von freiem Schwefelsäureanhydrid durch Abdestilliren oder Zusatz von koncentrirter Schwefelsäure. Am einfachsten jedoch geht man vom Chinolin selbst und nicht von dessen Sulfosäuren aus und erhitzt dasselbe direkt mit koncentrirter Schwefelsäure auf die für die Bildung der Parasulfonsäure wesentlich hohe Temperatur.

Zweckmässig verfährt man wie folgt:

Ein Gemisch von 10 kg möglichst reinem, am besten synthetisch dargestelltem Chinolin und 70 kg Schwefelsäure von 66° B. wird in einem mit Rührwerk und Metallbad versehenen gusseisernen Kessel während 24 Stunden auf 275 bis 280° C. erhitzt. Dann wird die Säuremischung in Wasser einge-

tragen und zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure mit Kalkmilch nahezu neutralisirt. Nach dem Abfiltriren des Gypses werden die noch schwach sauren Filtrate auf circa 1000 Liter eingeengt und so lange mit Schwefelsäure versetzt, bis auf weiteren Zusatz auch beim Kochen kein Gyps mehr ausfällt. Die dann filtrirte Lösung wird auf 25° B. eingedampft und erkalten gelassen. Die Chinolinparasulfonsäure scheidet sich in krystallinischer Form ab und lässt sich durch Umkrystallisiren aus Wasser rein weiss erhalten. Die noch in den Mutterlaugen enthaltenen Antheile der Sulfosäure gewinnt man zweckmässig durch Eindampfen bis zur Syrupskonsistenz, Vermischen mit dem doppelten Volumen Spiritus und zwölfstündiges kräftiges Durchrühren. Die Sulfosäure scheidet sich dann in körnigem Zustande aus und lässt sich durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, rein weiss erhalten.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Chinolinparasulfonsäure durch Erhitzen von Chinolin mit koncentrirter Schwefelsäure auf eine nahe an 300° C. liegende Temperatur.

2. Verfahren zur Darstellung von Chinolinparasulfonsäure durch Erhitzen von Chinolinorthosulfonsäure oder von Chinolinmetasulfonsäure, oder von einem Gemisch der genannten Sulfonsäuren mit koncentrirter Schwefelsäure auf eine nahe an 300° C. liegende Temperatur.

3. Verfahren zur Darstellung von Chinolinparasulfonsäure, darin bestehend, dass man Chinolin zuerst mit rauchender Schwefelsäure unterhalb 200° C. sulfonirt und dann das entstandene Säuregemisch nach Entfernung von etwa noch vorhandenem freien Schwefelsäureanhydrid auf eine nahe an 300° C. liegende Temperatur erhitzt.

Zu Band I, Seite 746: D. R.-P. Nr. 41065 vom 8. Januar 1887. Erloschen. — Dr. Ed. Seelig. — Verfahren zur Darstellung von Acetylchlorid und Benzoylchlorid aus Benzylacetat.

Behandelt man ein mittelst Oelbades auf 170 bis 180° erhaltenes Benzylacetat mit Chlor, so vollzieht sich eine der nachfolgenden Gleichung entsprechende Umsetzung:

$$C_6H_5.CH_2.OOC.CH_3 + 4Cl = C_6H_5.COCl + C_2H_3OCl + 2HCl.$$

Das Acetchlorid wird zum Theil in abgekühlter Vorlage verdichtet, zum anderen Theil bleibt es dem Benzoylchlorid beigemischt und wird gleichzeitig mit diesem durch Rektifikation gereinigt.

Zu Band I, Seite 226: D. R.-P. Nr. 41507 vom 8. Januar 1887. — Dr. Ed. Seelig. — Verfahren zur Darstellung von Benzylacetat sowie von Aethylendiacetat.

Behandelt man Benzylchlorid in Eisessiglösung am Rückflusskühler (was ca. 30 Stunden beansprucht) oder auch unter Druck bei höherer Temperatur mit Alkaliacetat (300 g Benzylchlorid, 200 g geschmolzenes Natriumacetat, 400 g Eisessig), so bildet sich Benzylacetat, das nach dem Abdestilliren des Eisessigs (bis 140° des übergehenden Dampfes) und Rektificiren des Eisessigs

Wasserzusatz abgeschieden und gewaschen, eventuell auch durch iciren vollends gereinigt und zwischen 208 bis 212° aufgefangen weranπ.

Wo beträchtliche Löslichkeit des Acetats in Betracht kommt, wie bei aus Aethylenchlorid oder Aethylenbromid sich ableitenden Aethylenat (74 g Aethylenbromid, 80 g Natriumacetat, 200 g Eisessig und 35stün-Kochen), saugt man nach dem Erkalten von den ausgeschiedenen Salzen ischt den Filterrückstand mit etwas Eisessig nach, destillirt sodann aus 'iltrat den Eisessig bis zu 140° des entweichenden Dampfes ab, bringt m Rückstande durch Zusatz von Aether die Salze vollends zur Abung und fraktionirt nun den aus dieser ätherischen Lösung resulen höher siedenden Rückstand in Gemeinschaft mit dem unter 140° gangenen Destillat.

)urch viermaliges Fraktioniren, wobei in 115 bis 125°, 125 bis 135°, 160°, 160 bis 170°, 170 bis 187° eingetheilt wird, lässt sich der Eisleicht eliminiren. Als werthvolle Fraktion kommt das zwischen 170 '° aufgefangene Diacetat in Betracht.

nalog kann auch den Eigenschaften betreffender Acetate entsprechend leren Alkylhalogenüren verfahren werden.

eu an diesem Verfahren ist die Anwendung von Eisessig als Lösungswelcher an sich schon eine Gewähr gegen die Abspaltung der gruppe aus schon gebildetem Acetat, wie sie bei Verwendung von l statt Eisessig zu befürchten ist, eröffnet und sich ferner durch eit beträchtlicheres Lösungsvermögen für Alkaliacetat, sowie durch wesentlich höhere Siedetemperatur vortheilhaft von Aethylalkohol heidet.

atentanspruch: Verfahren der Darstellung von Benzylacetat, von Aethylendiacetat durch Einwirkung von Benzylchlorid, bezw. nchlorid oder Aethylenbromid auf essigsaures Alkali in eisessig-Lösung.

ı Band I, Seite 554: D. R.-P. Nr. 41514 vom 25. Februar — Ewer und Pick. — Verfahren zur Darstellung von wefeltem Resorcin (Thioresorcin)[1].

erden die Alkalisalze des Resorcins, am besten bei Gegenwart von üssigen Alkalien, z. B. in wässeriger Lösung mit Schwefel erwärmt, t in kurzer Zeit eine völlige Lösung des Schwefels unter Bildung iosubstitutionsprodukten des Resorcins statt.

im Ansäuern der Reaktionsmasse scheidet sich das Thioresorcin als Körper ab. Das so erhaltene Resorcinderivat, welches in Wasser vollkommen unlöslich, in Alkohol schwer löslich ist, stellt ein schwach gefärbtes Produkt dar.

sselbe zersetzt sich vor dem Schmelzen unter Verkohlung.

bildet leicht lösliche, gelb gefärbte Salze.

s Produkt soll vornehmlich als Jodoformersatz Verwendung finden.

M. Lange, Ber. (1888) 21, 263, giebt dem Thioresorcin die Formel 3 oder $C_{12}H_8O_4S_4$.

Beispiel: 110 Thle. Resorcin werden in wenig Wasser gelöst, hierauf 120 Thle. Natriumhydroxyd hinzugefügt. In die so erhaltene, auf dem Wasserbade erwärmte Lösung werden successive ca. 70 Thle. Schwefel eingetragen und bis zur völligen Lösung desselben erwärmt. Die Reaktionsmasse wird in verdünnte Säure eingetragen, wobei sich das Thioresorcin abscheidet.

Zur Reinigung wird das Produkt mit Natriumkarbonat gelöst und abermals gefällt. Die oben angeführten Gewichtsverhältnisse können ohne wesentliche Beeinträchtigung des Effekts auch variirt werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von geschwefelten Abkömmlingen des Resorcins durch Einwirkung von Schwefel auf die Salze des Resorcins bei Gegenwart oder in Abwesenheit von Alkalien bezw. Alkalikarbonaten.

Zu Band I, Seite 685: D. R.-P. Nr. 41751 vom 10. April 1887. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning. — Verfahren zur Darstellung von dialkylirten Amidobenzophenonen.

Bis jetzt sind zwei Bildungsweisen für Dialkylamidobenzophenone bekannt; es wurde das Dimethylamidobenzophenon durch Zersetzung des Malachitgrüns mit Salzsäure (Döbner, Ber. XIII, 22), das Diäthylamidobenzophenon durch Aethylirung des Amidobenzophenons (D. R.-P. Nr. 27789) dargestellt.

Unsere Erfindung hat ein technisch verwendbares Verfahren für die Darstellung solcher Dialkylamidobenzophenone zum Gegenstande. Es geht dasselbe von der Benzoësäure aus und beruht im Wesentlichen darauf, dass wir die Anilide oder Naphtalide dieser Säure mittelst Chlorphosphor und ähnlich wirkenden Agentien in Halogenverbindungen überführen, diese mit tertiären, aromatischen Basen „kondensiren“ und die solcher Weise gewonnenen Produkte mit verdünnten Säuren zersetzen.

Wir verwenden zu unserem Verfahren die Anilide resp. Naphtalide, welche durch Einwirkung von Benzoësäure oder deren Chlorid einerseits, auf

Anilin,	Dimethyl-p-Phenylendiamin,
Toluidin (Ortho- und Para-),	Phenylendiamin (Meta-),
Xylidin (Meta-),	Benzidin,
Pseudokumidin,	α-Naphtylamin

andererseits erhalten werden. Die Ueberführung dieser Körper in ihre Halogenverbindungen wird in bekannter Weise durch die Halogen- und Halogenoxyverbindungen des Phosphors bewerkstelligt; sie wird in der Praxis vortheilhaft mit der nachfolgenden Kondensation zu einer Operation verbunden, indem man gleich eine Mischung des Anilids mit der tertiären Base der Einwirkung des Chlorphosphors oder dessen Ersatzmittel unterwirft. Von den tertiären Basen haben

Dimethylanilin,	Methylbenzylanilin,
Diäthylanilin,	Methyldiphenylamin

besonders brauchbare Resultate ergeben.

Die auf solchem Wege entstehenden Körper sind farbstoffartige, in Wasser wenig lösliche Verbindungen, die gebeizte Baumwolle lebhaft gelborange bis rothbraun färben, die aber wohl wegen ihrer Unbeständigkeit gegen Säuren eine allgemeinere Anwendung als Farbstoffe nicht finden werden.

Die Zersetzung, welche sie unter dem Einflusse verdünnter Säuren, namentlich beim Erwärmen, erleiden, verläuft bei allen übereinstimmend in der Weise, dass das primäre Amin abgespalten und das zuletzt angeschlossene tertiäre Amin mit dem Benzoylrest zu einem Keton vereinigt bleibt.

Gegen Alkalien sind die betreffenden Kondensationsprodukte beständig, d. h. die Einwirkung derselben beschränkt sich auf die Abscheidung der Farbbase, welche ihrerseits beim Behandeln mit verdünnten Säuren zunächst wieder intensiv gefärbte Lösungen giebt, aus denen sich nach einiger Zeit in Folge Zersetzung Keton krystallinisch abscheidet. Die alkylirten Amidobenzophenone sollen zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Beschreibung.

Dimethylamidobenzophenon.

Eine Mischung von

20 kg . . . . . Benzanilid und
40 „ . . . . . Dimethylanilin wird mit
20 „ . . . . . Phosphoroxychlorid

versetzt und unter stetem Umrühren vorsichtig auf Wasserbadtemperatur erwärmt. Sobald sich dabei durch rascheres Steigen des Thermometers Selbsterwärmung zu erkennen giebt, wird die Wärmezufuhr unterbrochen, eventuell gekühlt, überhaupt der Gang so geleitet, dass das Thermometer in der Zeit, wo die Reaktion in der Masse vor sich geht, nicht über 120° hinauskommt. Beginnt die Selbsterwärmung nachzulassen, so wird das Wasserbad zum Kochen erhitzt und 1 bis 2 Stunden auf Siedetemperatur gehalten. Die Masse hat nach dieser Zeit Syrupskonsistenz, besitzt gelbbraune Farbe und schwachen Metallglanz. Die Zersetzung des gebildeten Kondensationsproduktes erfolgt durch Erwärmen mit verdünnter Säure, im Uebrigen kann die Aufarbeitung der Schmelze auf zweierlei Weise bewerkstelligt werden.

1. Der Kesselinhalt wird in 100 Liter Wasser und 5 kg Salzsäure bei ca. 50° unter fleissigem Umrühren eingetragen; hierbei vermischt sich die Schmelze mit der Flüssigkeit zu einer tief orange gefärbten Brühe, aus der sich nach kurzer Zeit unter beträchtlicher Selbsterwärmung ein körnig krystallinischer Niederschlag abscheidet; es wird nun mit 500 Liter Wasser verdünnt und durch vorsichtiges Neutralisiren mit Natron, bis Geruch nach Dimethylanilin auftritt, die Fällung des gebildeten Dimethylamidobenzophenons vervollständigt.

Letzteres wird abfiltrirt, nochmals aus Salzsäure umgelöst, gewaschen und getrocknet. Die Filtrate enthalten neben dem überschüssigen Dimethylanilin das zurückgebildete Anilin; die Oele werden gemeinsam abgetrieben und dann in geeigneter Weise getrennt.

2. Der Kesselinhalt kommt in einen Abtreiber und wird hier alkalisch mit direktem Dampf behandelt, wobei zunächst alles Dimethylanilin entfernt wird, und das Kondensationsprodukt in Gestalt seiner Base als fester körniger Rückstand bleibt. Letztere wird von der alkalischen Brühe getrennt, gewaschen und nunmehr erst durch Behandlung mit Säure in Anilin und

Dimethylamidobenzophenon gespalten. Zu diesem Zwecke wird dieselbe bei ungefähr 50 bis 70° in 100 Liter Wasser und 10 kg Salzsäure unter Umrühren eingetragen, es entsteht zunächst eine intensiv gelbrothe Lösung, die sich rasch wieder entfärbt, milchig trübe wird und nach kurzer Zeit das gebildete Dimethylamidobenzophenon in Form eines krystallinischen Niederschlages absetzt. Durch Verdünnen mit Wasser und vorsichtiges Neutralisiren mit Natron, so dass das entstandene Anilin noch in Lösung bleibt, wird die Fällung vervollständigt. Das Keton wird abfiltrirt, gewaschen und getrocknet, das Filtrat auf Anilin verarbeitet.

Die übrigen aus Benzoësäure und den aufgeführten primären Basen entstehenden Anilide und Naphtalide verhalten sich übereinstimmend und ganz wie das Benzanilid; alle geben bei Kondensation mit Dimethylanilin und Behandlung des erhaltenen Kondensationsproduktes mit Salzsäure das bei 91° schmelzende Dimethylamidobenzophenon. Das Dimethylamidobenzophenon ist eine schwache Base, es löst sich leicht in Benzol und Alkohol und besitzt ein ausserordentliches Krystallisationsvermögen. Durch Reduktion wird daraus eine aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 69 bis 70° krystallisirende Substanz gewonnen, wahrscheinlich das Dimethylamidobenzhydrol.

Dieser Körper lässt sich mit tertiären Aminen zu Leukobasen grüner Farbstoffe kondensiren, so mit Dimethylanilin zur Leukobase des Malachitgrüns und man sieht, dass auf diesem Wege die Möglichkeit zur Verwirklichung mannigfaltigerer Kombinationen als nach dem Bittermandelölverfahren gegeben ist.

Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure giebt das Dimethylamidobenzophenon eine bei 275 bis 276° schmelzende Sulfosäure, bei der Behandlung mit Salpeterschwefelsäure ein bei 173° und ein bei 133 bis 134° schmelzendes Nitroprodukt.

Die bei der alkalischen Verarbeitung des Kesselinhaltes (Obiges, Vorschrift 2) erhaltenen Basen lassen sich isoliren und wir haben, obwohl eine solche Isolirung für unser Verfahren nicht nothwendig ist, einige derselben in reinem Zustande dargestellt und deren Schmelzpunkt bestimmt.

Base des Farbstoffkörpers aus Benzanilid und Dimethylanilin wird aus Benzol und Ligroin in Form eines gelblich gefärbten Krystallpulvers vom Schmelzpunkt 151° erhalten; es ist in Alkohol schwer löslich.

Base des Farbstoffkörpers aus Benzo-m-xylidid und Dimethylanilin wird aus Benzol und Ligroin in Form eines gelblich gefärbten Krystallpulvers vom Schmelzpunkt 121° erhalten; es ist in Alkohol schwer löslich.

Base des Farbstoffkörpers aus Benzo-α-naphtalid und Dimethylanilin wird ebenfalls aus Benzol und Ligroin in Form eines gelblich gefärbten Krystallpulvers, aber vom Schmelzpunkt 167° erhalten; es ist, wie die anderen, in Alkohol schwer löslich.

Diäthylamidobenzophenon.

Eine Mischung von

20 kg . . . . . Benzanilid und
40 „ . . . . . Diäthylanilin wird mit
20 „ . . . . . Phosphoroxychlorid

versetzt und ganz nach der für das Dimethylamidobenzophenon gegebenen Vorschrift verarbeitet.

Das Diäthylamidobenzophenon ist dem Dimethylamidobenzophenon sehr ähnlich; es ist wie jenes eine schwache Base, die aus ihren sauren Lösungen durch Wasser gefällt wird, es löst sich leicht in Benzol und Alkohol und wird namentlich beim Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit Wasser in schönen Krystallen erhalten, die bei 78 bis 79⁰ schmelzen.

Methylbenzylamidobenzophenon.

Eine Mischung aus

20 kg . . . . . Benzanilid und
40 „ . . . . . Methylbenzylanilin wird mit
20 „ . . . . . Phosphoroxychlorid

versetzt und bei der Darstellung der Schmelze oder des Kondensationsproduktes ebenso verfahren, wie für das Dimethylamidobenzophenon angegeben ist.

Die Aufarbeitung erfolgt hier wegen der Schwerflüchtigkeit des Methylbenzylanilins vortheilhafter nach dem in der obigen Vorschrift mit 1. bezeichneten Verfahren. Das Methylbenzylamidobenzophenon besitzt kaum noch basische Eigenschaften, es ist in Salzsäure fast unlöslich; aus einer Lösung in verdünntem Alkohol wird es in gelblichweissen Krystallen erhalten, die bei 78 bis 79⁰ schmelzen.

Methylphenylamidobenzophenon.

Eine Mischung von

20 kg . . . . . Benzanilid und
40 „ . . . . . Methyldiphenylamin wird mit
20 „ . . . . . Phosphoroxychlorid

versetzt und bei der Darstellung der Schmelze oder des Kondensationsproduktes ebenso verfahren, wie für das Dimethylamidobenzophenon angegeben ist; auch hier erfolgt die Aufarbeitung mittelst Säure. Die nach der Zersetzung des Kondensationsproduktes erhaltene halbfeste Abscheidung, das rohe Keton, wird mit heisser Petroleumnaphta ausgezogen, wobei das Keton gelöst wird, während schmierige Produkte ungelöst bleiben. Aus der Lösung scheidet sich das Methylphenylamidobenzophenon in gelblichweissen Krystallen ab, die bei 82⁰ schmelzen. Auch dieses hat, wie das vorhergehende, kaum noch basische Eigenschaften aufzuweisen.

Patentanspruch: 1. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffkörpern, darin bestehend, dass man die Halogenverbindungen der durch Einwirkung von Benzoësäure oder deren Chlorid auf

Anilin,
Orthotoluidin,
Paratoluidin,
Metaxylidin,
Pseudokumidin,
Dimethyl-p-Phenylendiamin,
Meta-Phenylendiamine,
Benzidin,
α-Naphtylamin

entstehenden Anilide, resp. Naphtalide mit tertiären Aminen, nämlich

Dimethylanilin, Methylbenzylanilin,
Diäthylanilin, Methyldiphenylamin

kondensirt.

2. Ueberführung der unter 1. beanspruchten Farbstoffkörper in Ketone durch Behandlung mit verdünnten Säuren.

Zu Band I, Seite 580 und 625: D. R.-P. Nr. 41934 vom 25. Januar 1887. — Ewer und Pick. — Verfahren zur Darstellung einer αα-Naphtolmonosulfosäure, von αα-Dioxynaphtalin und dessen Mono- und Disulfosäure.

Die von Armstrong durch Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf Naphtalin erhaltene sogenannte αα-Naphtalindisulfosäure [1]) unterscheidet sich wesentlich von früher beschriebenen Isomeren, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht.

Die α-Naphtalindisulfosäure von Ebert und Merz (Ber. 9, 592) bildet zerfliessliche Krystalle. Das Natriumsalz derselben krystallisirt in glänzenden Nadeln und löst sich im Verhältniss von 1 Thl. Salz in 2,2 Thln. Wasser von 18⁰.

Die β-Naphtalindisulfosäure kann mit der Armstrong'schen Naphtalindisulfosäure nicht verwechselt werden, da dieselbe durch Erhitzen mit Alkalien nicht in Dioxynaphtalin übergeführt wird, sondern bei dieser Behandlung nur eine Naphtolsulfosäure bildet.

Die Armstrong'sche sogenannte αα-Naphtalindisulfosäure krystallisirt aus Wasser in glänzenden, weissen, nicht hygroskopischen Blättchen. Das Natriumsalz derselben scheidet sich aus Wasser in Blättchen ab. 1 Thl. derselben löst sich in 7,99 Thln. Wasser von 19⁰. Beim Schmelzen des Natriumsalzes mit der vier- bis sechsfachen Menge Aetznatron oder Aetzkali bei 180⁰ liefert dasselbe eine neue αα-Naphtolsulfosäure; wenn man jedoch die Temperatur auf 220 bis 250⁰ steigert, so tritt auch die zweite Sulfogruppe aus. Dasselbe geschieht auch beim Digeriren der Disulfosäure mit koncentrirter Natronlauge unter Druck bei den angegebenen Temperaturen. Das hierbei resultirende neue Dioxynaphtalin löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, es wird nach Analogie der Disulfosäure, aus welcher es erhalten wird, als αα-Dioxynaphtalin zu bezeichnen sein. Es krystallisirt aus Wasser in schmalen Blättchen und sublimirt in langen Nadeln. Der Schmelzpunkt sowohl des krystallisirten wie des sublimirten Dioxynaphtalins liegt bei 258 bis 260⁰; beim Schmelzen färbt es sich braun. Das von Darmstädter und Wichelhaus (Ann. 152, 306) beschriebene Dioxynaphtalin schwärzt sich unter 200⁰, ohne zu schmelzen. Beim Liegen an der Luft färbt es sich violett. Das hier dargestellte Isomere dagegen bleibt an der Luft unverändert, auch fluorescirt seine wässerige Lösung nicht, wie es die genannten Autoren bei ihrem Produkte hervorheben.

Eine Identität des neuen Dioxynaphtalins mit dem von Ebert und Merz (Ber. 9, 609) aus der α-Naphtalindisulfosäure erhaltenen kann nicht

---

[1]) Armstrong, Ber. (1882) 15, 205; (1887) 20, 937; Chemikerzeitung 1886, 1431.

vorliegen, da einerseits das Ausgangsmaterial vollständig verschieden ist, andererseits der Schmelzpunkt der betreffenden Verbindungen bedeutend differirt. Ebert und Merz haben denselben konstant bei 186° gefunden.

Auch die Reaktionen der beiden Dioxynaphtaline sind nicht dieselben. Die Lösung des neuen Dioxynaphtalins zeigt mit Salpetersäure keine Rothfärbung, während dieselbe durch Chromsäure hervorgerufen wird. Das aus α-Naphtalindisulfosäure erhaltene Dioxynaphtalin verhält sich in beiden Fällen gerade umgekehrt. Mit Tetrazodiphenylchlorid giebt das erstere einen tiefblauen Farbstoff, das andere Isomere liefert mit Tetrazodiphenylsalzen violette Farbentöne. Sehr charakteristisch für das neue Isomere ist ferner das Verhalten gegen Schwefelsäure. Es bildet nämlich beim Behandeln mit 2 Thln. Schwefelsäure, bei Wasserbadtemperatur, eine Monosulfosäure, während das von Darmstädter und Wichelhaus dargestellte in seinen Eigenschaften dem neuen Dioxynaphtalin noch verhältnissmässig am nächsten stehende Isomere bei gleicher Behandlung nach Griess (Ber. 13, 1959) eine Disulfosäure ergiebt.

Die Disulfosäure des αα-Dioxynaphtalins erhält man durch Erhitzen desselben mit 2 bis 3 Thln. koncentrirter Schwefelsäure auf 100 bis 160° während zehn Stunden, oder indem man das Dioxynaphtalin in rauchende Schwefelsäure einträgt und zur Vollendung der Reaktion schwach erwärmt. Eine nähere Charakterisirung der Mono- und Disulfosäure des Dioxynaphtalins scheiterte an der leichten Zersetzlichkeit der Säuren selbst und ihrer Salze.

Das αα-Dioxynaphtalin bildet ebenso wie seine Sulfosäuren mit Tetrazoverbindungen Farbstoffe, die sich durch die blaue Nüance, mit der sie Baumwolle, Leinwand und Jute im alkalischen Bade anfärben, auszeichnen und deshalb von technischem Interesse sind.

Beispiele: 1. Darstellung von αα-Naphtolsulfosäure. 100 kg αα-naphtalindisulfosaures Natrium werden mit 300 bis 400 kg Aetznatron in einem gusseisernen Kessel unter stetem Umrühren auf 160 bis 190° erhitzt. Die Schmelze wird in 1500 Liter Wasser gelöst, mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt und filtrirt. Nach dem Erkalten scheidet sich das αα-naphtolsulfosaure Natrium fast vollständig in weissen Krystallen aus. Mehrfach umkrystallisirt, erhält man es in klaren, durchsichtigen Spiessen.

2. Darstellung des αα-Dioxynaphtalins. 100 kg αα-naphtalindisulfosaures Natrium oder 120 kg αα-naphtolsulfosaures Natrium werden mit 300 bis 400 kg Aetznatron in einem gusseisernen Kessel unter Umrühren auf 220 bis 260° erhitzt oder im Autoklaven unter Zusatz von so viel Wasser, dass ein dicker Brei entsteht, derselben Temperatur ausgesetzt. Man erkennt die Vollendung der Reaktion folgendermaassen:

Man nimmt ca. 5 g der Schmelze, löst in 200 ccm Wasser und theilt die Lösung in zwei gleiche Theile, filtrirt und lässt erkalten. Den einen Theil versetzt man mit Natriumbikarbonat, bis eine ganz geringe Trübung eintritt; es sind ca. 7 g Bikarbonat erforderlich. Dann lässt man eine Lösung von Tetrazodiphenylchlorid einlaufen, bis der klare Ausläufer einer auf Filtrirpapier getupften Probe von einer Lösung Natriumnaphtionat schwach braun gefärbt wird. Hierauf setzt man die reservirten 100 ccm der gelösten Schmelze hinzu und schliesslich noch 10 g Natriumbikarbonat. Ist die Schmelze vollendet, so muss sämmtlicher Farbstoff in blauen Flocken ausgeschieden werden; die Lösung darf nicht violett gefärbt sein.

Nach Vollendung der Reaktion wird das Produkt direkt in die berechnete Menge verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure eingetragen. Bei dem Erkalten scheidet sich das Dioxynaphtalin in fast weissen, dichten Flocken ab.

3. Darstellung der Monosulfosäure des αα-Dioxynaphtalins. 50 kg fein gepulvertes Dioxynaphtalin werden mit 100 kg 66grädiger Schwefelsäure gemischt und allmählich erwärmt.

Wenn mit Tetrazodiphenylchlorid kein in kohlensaurem Natrium unlöslicher Farbstoff mehr entsteht, ist die Monosulfosäure gebildet. Man löst die Schmelze in Wasser, neutralisirt mit Kalkmilch, filtrirt von dem Gyps ab, wäscht letzteren einige Male mit heissem Wasser aus, versetzt die Lösung mit der zur Ausfällung des Kalkes erforderlichen Menge Soda, filtrirt die Lösung von dem kohlensauren Kalk ab und benutzt die Lösung direkt.

4. Darstellung der Disulfosäure des αα-Dioxynaphtalins. 50 kg fein gepulvertes αα-Dioxynaphtalin werden mit 100 bis 250 kg 66 grädiger Schwefelsäure gemischt und auf 100 bis 160° während zehn Stunden erhitzt. An Stelle der koncentrirten Schwefelsäure lassen sich alle bisher bekannten Sulfonirungsmittel anwenden. Beim Gebrauch von rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäurechlorhydrin vollzieht sich die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur.

Patentanspruch: 1. Verfahren zur Darstellung von αα-Naphtolsulfosäure durch Erhitzen von αα-Naphtalindisulfosäure mit Aetzalkalien auf 160 bis 190°.

Unter αα-Naphtalindisulfosäure ist die durch Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin oder rauchender Schwefelsäure in der Kälte, bezw. bei gelinder Wärme auf Naphtalin entstehende Disulfosäure zu verstehen, welche beim Erhitzen mit Aetzalkalien ein Dioxynaphtalin vom Schmelzpunkt 258 bis 260° liefert.

2. Verfahren zur Darstellung von αα-Dioxynaphtalin aus der oben näher bezeichneten αα-Naphtalindisulfosäure durch Erhitzen derselben oder der oben bezeichneten αα-Naphtolsulfosäure mit Aetzalkalien auf 220 bis 260°.

3. Verfahren zur Darstellung von Mono- und Disulfosäuren des αα-Dioxynaphtalins durch Einwirkung von koncentrirter, beziehungsweise rauchender Schwefelsäure, Schwefelsäurechlorhydrin oder einem Gemisch von Schwefelsäure mit Natrium- bezw. Kaliumpyrosulfat, Pyrophosphorsäure, Phosphorsäureanhydrid oder phosphorsaurem Salz auf Dioxynaphtalin.

Zu Band I, Seite 690: D. R.-P. Nr. 41 936 vom 23. Februar 1887. 3. Zusatz zum Patent Nr. 26 429. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning. — Verfahren zur Darstellung von Oxypyrazol durch Einwirkung von substituirten Amiden des Acetessigesters auf Phenylhydrazin.

In analoger Weise, wie Acetessigester mit den Hydrazinen Oxypyrazole liefert, kann man letztere erhalten bei Anwendung der Amide des Acetessigesters an Stelle des Acetessigesters.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$CH_3.CO.CH_2.CONHC_6H_5 + C_6H_5NHNH_2$$
(Acetessiganilid)

$$= CH_3.C \begin{cases} CH_2-CO \\ N-N-C_6H_5 \end{cases} + C_6H_5.NH_2$$
(Phenylmethyloxypyrazol)
(Knorr, Ann. d. Chem. 236, 75)

(Diesen Körper nennt L. Knorr neuerdings Phenylmethylpyrazolon, siehe Ann. d. Chem. 238, 145.)

Die Operation wird in folgender Weise ausgeführt: Aequivalente Mengen Acetessiganilid z. B. und Phenylhydrazin werden gemischt und einige Stunden auf ca. 150 bis 200° erhitzt. Der Schmelze kann das Phenylmethyloxypyrazolon (Phenylmethylpyrazolon) zweckmässig durch Natronlauge entzogen werden. Wendet man überschüssiges Phenylhydrazin an, so entsteht direkt das Bis-Phenylmethylpyrazolon (siehe frühere Patente), das aus dem Phenylmethylpyrazolon durch Erhitzen mit Phenylhydrazin gewonnen werden kann.

An Stelle des Acetessigsäureanilids kann in Verwendung kommen das Naphtalid [1]), Toluid [1]) des Acetessigesters.

Die Verarbeitung der verschiedenen Amide ist naturgemäss ganz dieselbe. Sie werden alle mit Phenylhydrazin auf 150 bis 200° erhitzt. Sie liefern dabei alle dasselbe Phenylmethylpyrazolon.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Oxypyrazol, darin bestehend, dass man an Stelle des Acetessigesters dessen Amide resp. substituirte Amide, und zwar Acetessigsäureamid, -anilid, -naphtalid, -toluid, auf Phenylhydrazin einwirken lässt.

Zu Band I, Seite 515: D. R.-P. Nr. 41957 vom 4. September 1887. — Dahl und Co. — Verfahren zur Darstellung und Abscheidung einer neuen α-Naphtylamindisulfosäure.

Die Darstellung der α-Naphtylamindisulfosäuren geschieht nach den bisher bekannt gewordenen Methoden entweder durch Reduktion der α-Nitronaphtalindisulfosäuren (s. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers (1. Aufl.) S. 819; Alén, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1884, Referate S. 437; Beilstein, Handb. d. org. Chem. II. Aufl., Bd. II, S. 156) oder durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure, oder Sulfurylchlorid auf α-Naphtylamin oder α-Naphtylaminmonosulfosäure (siehe Schultz, Chemie des Steinkohlentheers (1. Aufl.) S. 821; P. R. Nr. 5411, P. R. Nr. 40571, Schöllkopf Aniline and Chemical Co. in Buffalo).

Mittelst sehr stark rauchender Schwefelsäure und α-Naphtylamin erhält man beim zweistündigen Erhitzen auf 70 bis 80° nach P. R. Nr. 5411 neben schwer löslicher (Monosulfosäure) leicht lösliche Säure (Disulfosäure), welche nach dem Eintragen in viel Wasser durch Filtration von der ersteren getrennt wird.

Nach Patent 40571 erhält man Alphanaphtylamindisulfosäure durch Erhitzen von Alphanaphtylaminmonosulfosäure mit 3 Thln. zehnprocentiger,

---

[1]) Knorr, Habilitationsschrift 1885, Erlangen, S. 34 bis 37.

rauchender Säure bei Wasserbadtemperatur bis zur Löslichkeit einer Probe in Wasser. Ausserdem ist es bekannt, dass man Naphthionsäure durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure in Disulfosäure überführen kann.

Hierzu wird bemerkt, dass die vollständige Umwandlung in Disulfosäure nur bei Anwendung eines Ueberschusses an rauchender Schwefelsäure gelingt, während sich bei einer geringeren Menge derselben, selbst bei vollständiger Löslichkeit des Säurengemenges in Wasser, noch bedeutende Mengen Monosulfosäure, und zwar, wenn man vom α-Naphtylamin ausgegangen ist, besonders der Cleve'schen β-Amido-β-Naphtalinmonosulfosäure, vorfinden. Die Methode zur Darstellung von α-Naphtylamindisulfosäure durch Sulfurirung von α-Nitronaphtalin und Reduktion der entstehenden Sulfosäure liefert ganz unbrauchbare Resultate und kommt hier nicht weiter in Betracht.

Nach allen bekannten Methoden zur Darstellung der α-Naphtylamindisulfosäuren, gleichgültig, ob man α-Naphtylamin oder eine α-Naphtylaminmonosulfosäure zum Ausgangsmaterial genommen hat, entstehen Gemenge mehrerer α-Naphtylamindisulfosäuren, welche sich durch ihr chemisches Verhalten scharf von einander unterscheiden.

Ein Verfahren zur Trennung dieser Säuren hat bisher nicht existirt, ein solches wurde gefunden in der verschiedenen Alkohollöslichkeit der Kalksalze.

I. Wird das Kalksalz des Gemenges der α-Naphtylamindisulfosäuren, erhalten durch Sulfurirung von einem Theil α-Naphtylamin mit 4 bis 5 Thln. 25 procentiger, rauchender Schwefelsäure, bei einer Temperatur von 120° bis zur vollständigen Wasserlöslichkeit einer Probe mit 10 Thln. 96 procentigen Alkohols ausgekocht, so gehen über 50 Proc. des Gemenges in Lösung.

Die Säure (I.) des in Lösung gegangenen Kalksalzes ist in Wasser äusserst leicht löslich und kann nicht abgeschieden werden. Kocht man die Diazoverbindung mit Salpetersäure, so entsteht kein Gelb und die mittelst der Diazoverbindung und Naphtolen entstehenden Farbstoffe sind schmutzig und darum technisch werthlos.

II. Der im starken Alkohol unlösliche Theil besteht aus einem Gemenge von zwei Säuren, von welchen das Kalksalz der einen sich in 85 procentigem Alkohol löst, während das der anderen darin ganz unlöslich ist.

Kocht man dieses Salzgemenge mit 85 procentigem Alkohol, so geht etwa die Hälfte in Lösung. Auf Zusatz von Salzsäure fällt aus der wässerigen Lösung des Natronsalzes aus dem mit Spiritus extrahirten Kalksalz die freie Säure in Nädelchen aus.

In heissem Wasser ist sie sehr leicht löslich, in Wasser von 20° lösen sich 17 Proc., aus ihren koncentrirten Lösungen krystallisirt sie in Nadeln. Koncentrirter Alkohol löst sie nicht, dagegen nimmt solche von 85 Proc. beim Kochen grosse Mengen auf und beim Erkalten scheidet sich die Säure in Nadeln ab.

Die Salze der Säure sind schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich. Das Kalksalz krystallisirt in centimeterlangen Nadeln, in Wasser löst es sich leicht, in 96 procentigem Alkohol ist es unlöslich, das Natron- und Kalisalz konnte nur aus ganz koncentrirten Lösungen unter dem Exsikkator krystallisirt erhalten werden; das Natronsalz krystallisirt in wohl ausgebildeten breiten Nadeln, das Kalisalz in kleinen, rhombischen Täfelchen; beide Salze verwittern an der Luft rasch.

Die Diazoverbindung der Säure scheidet sich aus koncentrirten Lösungen in gelben, seideglänzenden Nadeln ab, die sich auf Zusatz von mehr Wasser

leicht lösen; beim Kochen mit Wasser geht sie in eine Naphtoldisulfosäure über, welche mit Diazoverbindungen rothe Farbstoffe liefert; beim Kochen mit Salpetersäure entsteht ein durch Kalilauge fällbares Gelb, mit Naphtolsulfosäuren kombinirt, giebt sie schön roth färbende Azofarbstoffe.

Die Lösungen der Säure und ihrer Salze fluoresciren blau.

III. Setzt man zur wässerigen Lösung des Natronsalzes des in verdünntem Alkohol unlöslichen Kalksalzes Salzsäure, so fällt die freie α-Naphtylamindisulfosäure (III.) als weisses Pulver aus.

Die Säure löst sich in 20 Thln. kochenden Wassers, während in Wasser von 20° nur 0,7 Proc. löslich sind.

In 85 procentigem Alkohol ist sie unlöslich und kann aus ihren wässerigen Lösungen durch Alkohol ausgefällt werden. Aus Wasser krystallisirt sie in kleinen, rosettenförmig gruppirten, gewöhnlich verfilzten Nädelchen. Das Kalksalz ist in kaltem und heissem Wasser sehr schwer löslich und fällt aus heiss gesättigten Lösungen pulverförmig aus. Das Barytsalz löst sich in Wasser ebenfalls schwer und krystallisirt aus den heissen Lösungen in kleinen, flachen Nädelchen.

Das Natronsalz löst sich in Wasser leicht und krystallisirt in grossen, garbenförmig vereinigten Nadeln; das Kalisalz bildet grosse, augitartige Tafeln. Die Salze der Alkalien verwittern an der Luft rasch; die Diazoverbindung der Säure stellt einen gelb gefärbten, stärkekleisterartigen Brei dar, welcher sich in viel Wasser löst. Beim Kochen mit Wasser entsteht eine Naphtoldisulfosäure, die mit Diazoverbindungen rothe Azofarbstoffe liefert, mit Salpetersäure gekocht, giebt sie ein durch Kalilauge fällbares Gelb, bei Einwirkung von Naphtol und Naphtoldisulfosäuren erhält man werthvolle, roth färbende Azoverbindungen. Die Lösungen der Säure und ihrer Salze fluoresciren blau.

Hierbei wird bemerkt, dass auch die Kalksalze der leicht löslichen Naphtylaminsulfosäuren, welche man durch unvollständige Sulfurirung von α-Naphtylamin, oder Naphthionsäure und Abfiltriren der wässerigen Lösung der leicht löslichen Säure von der ungelöst gebliebenen Monosulfosäure erhalten kann, ganz ähnliche Löslichkeitsverhältnisse in Alkohol zeigen, wie oben beschrieben, dass sie aber im schwer löslichen Kalksalz neben der α-Naphtylamindisulfosäure stets bedeutende Mengen von Monosulfosäure enthalten.

Die α-Amido-α-naphtalinsulfosäure Cleve's (Laurent's Sulfonaphtalidamsäure) lässt sich sehr schwer weiter sulfuriren und giebt nur geringe Mengen eines in 85 procentigem Alkohol schwer löslichen Kalksalzes, das von dem unserigen verschieden ist. Da nur die Säure III. für uns von Bedeutung ist, so beschränken wir uns darauf, die Unterschiede dieser Säure von den bisher bekannten Säuren anzugeben.

Bezüglich ihres Verhaltens im Vergleich zu den aus α-Naphtylamin oder Naphtylaminmonosulfosäuren zu erhaltenden Disulfosäuren verweisen wir auf die obigen Angaben.

In Folgendem zeigen wir, dass die Säure III. von den aus Nitronaphtalindisulfosäuren von Freund und Alén dargestellten Naphtylamindisulfosäuren, deren Konstitution noch nicht sicher festgestellt, verschieden ist.

Die von Louis Freund in P. R. Nr. 27 346 beschriebene Säure ist in Wasser sehr leicht löslich, ihre Diazoverbindung liefert beim Kochen mit Salpetersäure kein Naphtolgelb und die damit zu erhaltenden Azofarbstoffe geben andere Farben, als die mittelst unserer Säure III. dargestellten.

Die Monoamidonaphtalin-α-disulfosäure Alén's ist in Wasser leicht löslich, das Kaliumsalz krystallisirt in mikroskopischen Nädelchen, das Kalksalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt ebenfalls in kleinen Nadeln.

Die Monoamidonaphtalin-β-disulfosäure Alén's löst sich in kaltem Wasser ziemlich, in heissem sehr leicht und krystallisirt in Nadeln.

Das Kaliumsalz stellt kleine Nadeln dar, das Barytsalz löst sich auch in heissem Wasser ziemlich schwer auf und bildet krystallisirt glänzende Täfelchen. Setzt man zur heissen, verdünnten Lösung des neutralen Barytsalzes Salzsäure, so fällt das saure Barytsalz als schwerer Niederschlag aus. Die Diazoverbindung der Säure krystallisirt in gelben Nadeln, mit Salpetersäure gekocht, giebt sie kein durch Kalilauge fällbares Gelb, mit sogenanntem R-Salz kombinirt, erhält man einen scharlach färbenden Azofarbstoff.

Dagegen ist unsere α-Naphtylamindisulfosäure (III.) in Wasser sehr schwer löslich, das neutrale Barytsalz liefert beim Zusatz von Salzsäure zur kochenden, wässerigen Lösung ein beim Erkalten in Nadeln krystallisirendes saures Salz, das viel leichter löslich ist, als das der Monoamidonaphtalin-β-disulfosäure Alén's; die Diazoverbindung stellt einen kleisterartigen Brei dar und giebt, mit Salpetersäure gekocht, ein durch Kalilauge fällbares Gelb und mit sogenanntem R-Salz kombinirt, einen blauroth färbenden Azofarbstoff.

Die Säure (III.) unterscheidet sich demgemäss scharf von allen bisher bekannten α-Naphtylamindisulfosäuren, ist daher eine neue Säure.

Wie wir oben bemerkten, entsteht diese neue α-Naphtylamindisulfosäure, deren Diazoverbindung sehr schöne Azofarbstoffe liefert, nach der bekannten Sulfurirungsmethode in untergeordneter Menge.

Diesem Umstande und der Gegenwart bedeutender, mindestens 50 Proc. betragender Mengen der unreine Farbstoffe liefernden, in Alkohol löslichen Säure ist es zuzuschreiben, dass bisher noch keine Azofarbstoffe aus β-Naphtylamindisulfosäuren und Naphtolen technische Verwendung gefunden haben.

Es ist hier eine Methode gegeben, welche die Darstellung eines Säuregemenges ermöglicht, das ca. 70 Proc. dieser Säure und ca. 30 Proc. der Säure II. enthält, während die Entstehung der Säure I. vollständig vermieden wird.

Unser Verfahren besteht in der allmählichen Einführung einer Sulfogruppe in die Naphthionsäure bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur. Das Quantum des in der Schwefelsäure gelösten Anhydrids muss die theoretisch zur Sulfurirung nöthige Menge um ungefähr die Hälfte übersteigen, da die Einwirkung anderenfalls zu langsam vor sich geht.

Erwärmung hat die Entstehung von Trisulfosäure zur Folge; schon eine halbstündige Einwirkung bei 75° genügt, um sehr beträchtliche Mengen überzuführen.

100 kg fein gemahlene und gesiebte Naphthionsäure werden langsam in 350 kg 25procentige, rauchende Schwefelsäure eingetragen, indem eine Steigerung der Temperatur über 30° verhindert wird.

Nach zwei- bis dreitägiger Einwirkung giebt man sechs Tropfen des Säuregemisches in ca. 10 ccm Wasser und schreitet, wenn nach fünf- bis sechsstündigem Stehen kein Niederschlag entsteht, zu der in üblicher Weise vor sich gehenden, weiteren Verarbeitung.

Das Kalksalz des Säuregemenges löst sich in Wasser leicht und wird, ohne dass besonders grosse Verdünnung nöthig wäre, vollständig aus dem zurückbleibenden Gyps ausgewaschen.

Das trockene Kalksalz wird fein gemahlen, gesiebt und in einem Extraktionsapparat mit der zehnfachen Menge 85 procentigen Alkohols ausgekocht, worauf man die getrennten Kalksalze durch Verdampfen des Alkohols in trockener Form gewinnt.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung einer neuen α-Naphtylamindisulfosäure durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure, deren Anhydridgehalt die berechnete Menge übersteigt, auf Naphthionsäure bei Temperaturen unter 30° und Auskochen der Kalksalze des so gewonnenen Säuregemenges mit 85procentigem Spiritus, wobei das Kalksalz der neuen Säure zurückbleibt.

2. Verfahren zur Trennung der neben anderen Isomeren bei der Sulfurirung des α-Naphtylamins oder der Naphthionsäure bei höheren Temperaturen entstehenden neuen α-Naphtylamindisulfosäuren durch Extraktion der Kalksalze des Säuregemenges zunächst mit 96procentigem und dann mit 85procentigem Spiritus.

Zu Band I, Seite 63: D. R.-P. Nr. 42053 vom 15. April 1887. — Chemische Fabrik, Hamburg. — Verfahren zur Reinigung des Rohanthracens[1]).

Das Rohanthracen, wie es sich direkt aus den hochsiedenden Antheilen der Theeröle in festen, krystallinischen Massen ausscheidet, enthält noch eine grosse Zahl fremdartiger Kohlenstoffverbindungen, die der Verarbeitung desselben zu Alizarin und verwandten Farbstoffen mehr oder weniger hinderlich sind. Ein Theil derselben kann allerdings durch Umkrystallisiren aus Benzol, Benzin, Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln, denen sich kürzlich noch die durch D. R.-P. Nr. 38417 geschützte Oelsäure angeschlossen hat, entfernt werden, d. h. das Rohanthracen kann angereichert werden, insofern gewisse Begleiter des Anthracens in diesen Lösungsmitteln leichter löslich als das letztere sind.

Dieser Weg der Anreicherung führt aber nur unter recht namhaften Verlusten zur Gewinnung sehr hochprocentigen Anthracens. Noch schlimmer ist, dass in solchem Anthracen einer der lästigsten Begleiter des Anthracens, das Karbazol, verbleibt, weil dasselbe in all den genannten Körpern reichlich ebenso schwer, nach Versuchen von Becché sogar erheblich schwerer löslich ist, als das Anthracen. Um das Karbazol zu entfernen, bedarf es daher eines besonderen Processes; der bekannteste ist die verlustreiche Destillation des Rohanthracens über Aetzkali, bei welcher das Karbazol an letzteres gebunden zurückbleibt.

Aus all diesen Gründen gelangen zur Zeit fast ausschliesslich nur Rohanthracene in den Handel, deren Reingehalt ca. 40 Proc. nicht übersteigt, oder aber aus diesen erhaltene, sogenannte gewaschene Anthracene mit einem Reingehalt von in der Regel nicht über 50 Proc.

Unser Verfahren gründet sich nun auf die bis dahin unbekannte, von uns entdeckte Thatsache, dass die sämmtlichen Begleiter des Anthracens, einschliesslich Karbazol, in den Pyridin-, Chinolin- und Anilinbasen erheblich leichter löslich sind, als das Anthracen selbst, so dass es mittelst eines einzigen Löseprocesses gelingt, nicht nur das Anthracen sogleich sehr hoch-

---

1) Vergl. Chemikerzeitung (1888) 12, 155.

procentig, sondern dasselbe auch nahezu oder ganz frei von Karbazol und dessen Homologen zu gewinnen.

Als besonders geeignetes Lösungsmittel dienen uns die Theerbasen (Pyridinbasen), wie sie in den leichten Oelen des Steinkohlentheers enthalten sind und daraus am bequemsten nach dem Verfahren der D. R.-P. Nr. 34 947, 36 372 gewonnen werden können. Die Fähigkeit dieser basischen Substanzen, das Anthracen anzureichern, geht so weit, dass sie sogar noch ziemlich stark mit Benzol oder ähnlich wirkenden Körpern versetzt werden können, ohne diese namhaft einzubüssen.

Man benutzt das auf die eine oder andere Weise erhaltene, annähernd entwässerte und rektificirte Theerbasengemisch wie folgt:

In einen mit Rührwerk versehenen Kessel, der von aussen im Wasser- oder Dampfbade erhitzt werden kann, werden ein Theil Rohanthracen und anderthalb bis zwei Theile dieser Basen eingetragen und unter Umrühren erwärmt, bis Alles gelöst ist. Nach dem Abkühlen der Lösung wird das auskrystallisirte Anthracen von der Mutterlauge auf bekannte Weise (Absaugen, Pressen oder Schleudern) getrennt.

In gleicher Weise verfährt man, wenn an Stelle der Pyridinbasen die höher siedenden Anilin- und Chinolinbasen zur Anwendung kommen, in welchem Falle es vorzuziehen ist, dieselben mit gleichen Theilen Benzol (Solvent-Naphta) zu versetzen.

Ein Rohanthracen von ca. 33 Proc. Reingehalt gab auf diese Weise, wenn aus reinen Pyridinbasen in dem Verhältniss von 1 : 1,75 umkrystallisirt, ein Anthracen von 82,5 Proc. Reingehalt, dagegen aus einem Gemisch von gleichen Theilen Benzol und Pyridinbasen, in dem Verhältniss von 1:2 umkrystallisirt, ein Anthracen von ca. 80 Proc., und endlich aus einem Gemisch von gleichen Theilen Anilin und Benzol, ebenfalls im Verhältniss von 1:2 umkrystallisirt, ein Anthracen von ca. 75 Proc., welche Zahlen je nach der Stärke des angewandten Rohanthracens und der Menge und Zusammensetzung des Lösungsmittels in etwas variiren.

Patentanspruch: Reinigung des Rohanthracens durch Auflösen desselben in Pyridin-, Anilin- und Chinolinbasen oder auch in Gemischen derselben mit Benzol und verwandten Lösungsmitteln in der Wärme, Auskrystallisirenlassen des Anthracens in der Kälte und Trennen desselben von der die Begleiter des Anthracens einschliesslich Karbazol enthaltenden Mutterlauge.

Zu Band I, Seite 632: D. R.-P. Nr. 42112 vom 22. September 1886. — Leopold Casella und Co. — Verfahren zur Darstellung einer neuen Naphtolmonosulfosäure[1]).

Ebert und Merz haben angegeben, dass beim Erhitzen von α-Naphtalindisulfosäure mit Alkalien unter allen Umständen beide Sulfogruppen gleichzeitig austreten und ausschliesslich Dioxynaphtalin entsteht. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 610.)

Die Erfinder haben nun gefunden, dass sich quantitativ eine neue einheitliche Naphtolmonosulfosäure intermediär dabei bildet, die von allen bisher bekannten durchaus verschieden ist und die sie als Naphtolsulfosäure F bezeichnen wollen.

---

[1]) Vergl. Ber. (1887) 20, 2906.

Sie verfahren zur Darstellung derselben z. B. wie folgt:

100 kg α-naphtalindisulfosaures Natron werden mit dem vierfachen Gewicht einer 50procentigen Natronlauge angerührt und die Schmelze so lange auf 200 bis 250° C. erhitzt, bis eine angesäuerte Probe Spuren von Dioxynaphtalin an Aether abgiebt, oder bis die Menge des aus einer von schwefliger Säure befreiten Probe mit Diazoxylol entstehenden Farbstoffs der angewandten Menge Naphtalindisulfosäure äquivalent ist. Die Schmelze wird in ca. 1000 Liter Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und durch Kochen die schweflige Säure verjagt. Die so erhaltene Lösung kann unmittelbar zur Darstellung von Azofarben verwendet werden. Beim Erkalten derselben krystallisirt das Natronsalz der F-Säure grösstentheils aus.

Bei diesem Verfahren kann die Menge des Alkalis und die Temperatur bedeutend variiren. Man kann mit gleichem Erfolge im geschlossenen Gefässe (Autoklaven) wie im offenen arbeiten, da die Bildung der F-Säure nicht bedingt ist vom Druck oder der Gegenwart von Wasser, sondern wesentlich von der Temperatur, welche 300° C. nicht überschreiten soll. Ferner kann das Natronhydrat durch Kalihydrat und das Natriumsalz der Sulfosäure durch andere Salze ersetzt werden; wichtig ist nur die Unterbrechung der Operation bei den gegebenen Endreaktionen.

Die alkalische Lösung der Salze der F-Säure fluorescirt rein blau. Eisenchlorid erzeugt in neutralen Lösungen eine dunkelblaue Färbung. Die Säure wird durch salpetrige Säure in eine Nitrosoverbindung übergeführt, die nach dem Verfahren des D. R.-P. Nr. 28065 einen grünen Farbstoff liefert. Mit Phosphorpentachlorid behandelt, verwandelt sich die F-Säure in das bei 114° C. schmelzende Naphtalindichlorid. Mit Diazoverbindungen vereinigt sich die F-Säure zu einer Reihe von Farbstoffen, die sich durch Intensität und Echtheit auszeichnen und durchgängig röther, bezw. blauer sind, als diejenigen der Schäffer'schen Säure.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer neuen (F)-Naphtolmonosulfosäure durch Erhitzen von α-naphtalindisulfosauren Salzen mit Alkalien bei Temperaturen unter 300° C., bis in einer Probe die beginnende Bildung von Dioxynaphtalin zu erkennen ist.

Zu Band I, Seite 580: D. R.-P. Nr. 42261 vom 30. Juni 1886. — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. — Verfahren zur Darstellung einer Dioxynaphtalinmonosulfosäure.

Zur Darstellung einer Dioxynaphtalinmonosulfosäure geht man von dem Natronsalz der nach P. R. Nr. 38281 erhaltenen Naphtalintrisulfosäure aus.

Zunächst werden 4 Thle. desselben in ein auf ca. 250° erhitztes Gemisch von 10 Thln. Aetznatron und 1 Thl. Wasser eingetragen und so lange bei der angegebenen Temperatur erhitzt, bis das eintretende Schäumen aufgehört hat und eine Probe der flüssigen Schmelze nach dem Auflösen in Salzsäure auf Zusatz von Ammoniak eine rothbraune Färbung mit blauer Fluorescenz zeigt. Man kocht alsdann die Schmelze mit Säure, um die gebildete schweflige Säure zu entfernen, und erhält nach Zusatz eines Alkalis eine wässerige Lösung des Natronsalzes einer Dioxynaphtalinmonosulfosäure, deren Salze in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich sind, so dass sie aus dem trockenen Salzgemisch durch Ausziehen mit 80procentigem Alkohol isolirt und rein dargestellt werden können.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer Dioxynaphtalinmonosulfosäure durch Verschmelzen der nach P. R. Nr. 38281 erhaltenen Naphtalintrisulfosäure mit Aetznatron bei 250° C.

Zu Band II, Seite 121: D. R.-P. Nr. **42270** vom 8. Oktober 1886. — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. — Verfahren zur Darstellung von gelbbraunen und rothbraunen Azofarbstoffen aus der Dioxynaphtalinmonosulfosäure des Patents Nr. 42261.

Wird die Dioxynaphtalinsulfosäure, welche durch Schmelzen von Naphtalintrisulfosäure mit Aetznatron entsteht, mit Diazobenzol, p-Diazobenzolsulfosäure, α-Diazonaphtalin oder α-Diazonaphtalinsulfosäure kombinirt, so entstehen gelbbraune oder rothbraune Farbstoffe, welche von Wolle in saurem Bade aufgenommen werden.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffe besteht einfach darin, dass man in eine alkalische Lösung von 26 Thln. Natronsalz der Dioxynaphtalinsulfosäure Lösungen der oben genannten Diazoverbindungen einlaufen lässt, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die theoretisch berechneten Mengen Anilin, Sulfanilsäure, α-Naphtylamin oder α-Naphtylaminsulfosäure dargestellt worden sind.

Es kommen dabei zur Anwendung:

Anilin	6 Theile,
Sulfanilsäure	17 „
α-Naphtylamin	14 „
α-Naphtylaminsulfosäure	26 „

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von gelbbraunen und rothbraunen Farbstoffen, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen aus Anilin, Sulfanilsäure, α-Naphtylamin und α-Naphtylaminsulfosäure mit der Dioxynaphtalinsulfosäure des Patents Nr. 42261 kombinirt.

Zu Band I, Seite 602 ff.: D. R.-P. Nr. **42276** vom 15. März 1887. — Dr. Max Conrad und Dr. Leonhard Limpach. — Verfahren zur Darstellung von γ-Oxychinolinderivaten durch Erhitzen von aromatischen β-Amidokrotonsäureestern oder von aromatischen β-Amido-β-phenylakrylsäureestern.

Die durch Einwirkung von primären, aromatischen Aminbasen auf Acetessigester oder Benzoylessigester und deren Substitutionsprodukte entstehenden aromatischen β-Amidokrotonsäureester, resp. β-Amido-β-phenylakrylsäureester werden durch rasches Erhitzen unter Abspaltung von Alkohol in die entsprechenden γ-Oxychinolinderivate nach folgender Gleichung übergeführt:

$$1.\quad X{-}CO{-}CH_2{-}COOC_2H_5 + NH_2.C_6H_5 = \begin{array}{l} X{-}C{-}NHC_6H_5 \\ \quad \| \\ \quad CH \\ \quad | \\ \quad COOC_2H_5 \end{array} + H_2O.$$

2. $$\begin{array}{l} X-C-N\left\langle\begin{array}{l}H\\C_6H_5\end{array}\right. \\ \;\;\;\;\| \\ \;\;\;CH \\ \;\;\;\;| \\ \;\;\;COOC_2H_5 \end{array} = X-C_9H_6NO + C_2H_5.OH.$$

Diese Reaktion hat sich bis jetzt bei den verschiedensten Homologen und Substitutionsprodukten des Anilins und den damit in Verbindung gebrachten β-Ketonsäureestern und deren Substitutionsprodukten bewährt.

Die so erhaltenen γ-Oxychinolinderivate sind krystallinische Körper, die in Wasser mehr oder weniger leicht lösliche, krystallisirbare Salze geben und zur Darstellung von Medikamenten und Farbstoffen Verwendung finden sollen.

Das Verfahren zur Darstellung des γ-Oxychinaldins gestaltet sich beispielsweise folgendermaassen: Eine beliebige Quantität Phenylamidokrotonsäureester wird in einer Retorte mit abwärts gerichtetem Kühler rasch auf 240 bis 250° C. erhitzt und diese Temperatur nur einige Minuten auf dieser Höhe gehalten. Ein Zusatz einer geringen Menge eines die Kondensation befördernden Salzes, z. B. Chlorzink, bedingt den Verlauf der Reaktion bei etwas niedrigerer Temperatur. Unter starkem Aufschäumen destillirt der durch die Reaktion abgespaltene Aethylalkohol nebst Karbanilid und anderen flüchtigen Bestandtheilen ab, und in der Retorte bleibt eine zähe, allmählich fest werdende Masse, der durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser oder verdünnten Säuren das gebildete γ-Oxychinaldin entzogen wird. Aus der sauren Lösung lässt sich das γ-Oxychinaldin durch Zusatz von Soda oder Ammoniak fällen. Aus der heissen, wässerigen Lösung scheiden sich beim Erkalten gut ausgebildete Krystalle aus, die einen bitteren Geschmack besitzen und in getrocknetem Zustande bei 220 bis 231° C. schmelzen.

Ausser dem γ-Oxychinaldin: $C_{10}H_9NO$, sind noch folgende Präparate nach obigem Verfahren bisher dargestellt:

Das Orthomethyl-γ-oxychinaldin: $C_{11}H_{11}NO$, dargestellt aus Orthotolylamidokrotonsäureester. Schmelzp. 259 bis 261° C.

Das Paramethyl-γ-oxychinaldin: $C_{11}H_{11}NO$, dargestellt aus Paratolylamidokrotonsäureester. Schmelzp. 273 bis 275° C.

Das Dimethyl-γ-oxychinaldin: $C_{12}H_{13}NO$, dargestellt aus Metaxylylamidokrotonsäureester. Schmelzp. 263 bis 265° C.

Das Trimethyl-γ-oxychinaldin: $C_{13}H_{15}NO$, dargestellt aus Pseudokumylamidokrotonsäureester. Zersetzt sich bei Temperaturen über 285° C. unter theilweiser Sublimation.

Das Orthomethoxy-γ-oxychinaldin: $C_{11}H_{11}NO_2$, dargestellt aus Orthoanisylamidokrotonsäureester. Schmelzp. 226° C.

Das Paramethoxy-γ-oxychinaldin: $C_{11}H_{11}NO_2$, dargestellt aus Paraanisylamidokrotonsäureester. Schmilzt bei 290° C. unter Zersetzung.

Das α-Naphto-γ-oxychinaldin: $C_{14}H_{11}NO$, dargestellt aus α-Naphtylamidokrotonsäureester. Schmilzt noch nicht bei 300° C.

Das β-Naphto-γ-oxychinaldin: $C_{14}H_{11}NO$, dargestellt aus β-Naphtylamidokrotonsäureester. Schmilzt noch nicht bei 310° C.

Das α-Phenyl-γ-oxychinolin: $C_{15}H$[illegible]NO, dargestellt aus Phenylamido-β-phenylakrylsäureester. Schmelzp. 254 bis 255° C.

Patentanspruch: Darstellung von γ-Oxychinaldin und folgender Derivate desselben: Orthomethyl-γ-oxychinaldin, Paramethyl-γ-oxychinaldin,

Dimethyl-γ-oxychinaldin, Trimethyl-γ-oxychinaldin, Orthomethoxy-γ-oxychinaldin, Paramethoxy-γ-oxychinaldin, α-Naphto-γ-oxychinaldin, β-Naphto-γ-oxychinaldin und α-Phenyl-γ-oxychinolin durch rasches Erhitzen von Phenylamidokrotonsäureester bezw. Orthotolylamidokrotonsäureester, Paratolylamidokrotonsäureester, Metaxylylamidokrotonsäureester, Pseudokumylamidokrotonsäureester, Orthoanisylamidokrotonsäureester, Paraanisylamidokrotonsäureester, α-Naphtylamidokrotonsäureester, β-Naphtylamidokrotonsäureester oder Phenylamido-β-phenylakrylsäureester mit oder ohne Zusatz eines die Kondensation befördernden Mittels.

Zu Band I, Seite 663: D. R.-P. Nr. 42295 vom 23. April 1887. — **Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning.** — **Verfahren zur Darstellung von Metaamidophenyllutidindikarbonsäureäther aus Metanitrobenzaldehyd.**

Während Ortho- und Paranitrobenzaldehyd mit Acetessigester und alkoholischem Ammoniak nach der bekannten Hantzsch'schen Methode[1]) nur schwer zur Bildung von Hydrolutidinkarbonsäureäthern führen, werden Körper dieser Gruppe sehr leicht erhalten bei Anwendung von Metanitrobenzaldehyd. Letzterer reagirt mit Acetessigester und alkoholischem Ammoniak nach folgender Gleichung unter Bildung von Metanitrophenylhydrolutidindikarbonsäureester:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2\\CHO\end{matrix}\right. + 2\,CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NH_3$$

$$= C_6H_4(NO_2)\text{—}C_5H_2N\left\langle\begin{matrix}(CH_3)_2\\(CO_2.C_2H_5)_2\end{matrix}\right. + 3\,H_2O.$$

Der Metanitrophenylhydrolutidindikarbonsäureester geht durch Oxydation mit salpetriger Säure in den m-Nitrophenyllutidindikarbonsäureester über und dieser durch Reduktion in den entsprechenden Amidoester.

Man verfährt hierbei, wie folgt:

m-Nitrobenzaldehyd (1 Mol.) wird mit 2 Mol. Acetessigester und etwas mehr als 1 Mol. alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Stehenlassen krystallisiren hellgelbe Tafeln (vom Schmelzp. 161°) von m-Nitrophenylhydrolutidindikarbonsäureester. Letzterer wird weiter gelöst in Alkohol unter Zusatz von etwas rauchender Salpetersäure. Hierauf erfolgt Einleiten von gasförmiger, salpetriger Säure in die kochende, alkoholische Lösung. Beim Abkühlen krystallisirt das Nitrat des m-Nitrophenyllutidindikarbonsäureesters in schwach gefärbten Nadeln vom Schmelzp. 129 bis 130° aus. Der Ester selbst bildet weisse Tafeln und schmilzt bei 65 bis 66°.

Dieser liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure den m-Amidophenyllutidindikarbonsäureester. Derselbe repräsentirt eine zweisäurige Base vom Schmelzp. 110°.

Der m-Amidophenyllutidindikarbonsäureester giebt mit Diazoverbindungen Azofarbstoffe; solche Farbstoffe werden auch erhalten durch Diazotiren des Amidoesters und Einwirkung des Diazoesters auf Phenole, Amine und deren Sulfosäuren.

---

[1]) Vergl. Ann. 215, 1; Ber. (1884) 17, 1512; (1887) 20, 1338, 2397.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Metanitrophenylhydrolutidindikarbonsäureester, darin bestehend, dass man m-Nitrobenzaldehyd und Acetessigester bei Gegenwart von alkoholischem Ammoniak auf einander einwirken lässt.

2. Verfahren zur Darstellung von Metamidophenyllutidindikarbonsäureester, darin bestehend, dass man den entsprechenden Dihydroester des Anspruchs 1 oxydirt und den erhaltenen Nitroester reducirt.

Zu Band II, Seite 113 und 121: D. R.-P. Nr. 42304 vom 28. Januar 1886. Zusatz zum Patent Nr. 40571. — The Schöllkopf Aniline and Chemical Company. — Neuerung an dem durch Patent Nr. 40571 geschützten Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen.

1. Die rothen Farbstoffe, die in dem Patent Nr. 40571 erwähnt sind, können auch in folgender Weise dargestellt werden. Anstatt erst die Naphtoldisulfosäure darzustellen und diese mit Diazoverbindungen zusammenzuschliessen, verfährt man wie folgt:

Die in dem Hauptpatent angeführte Naphtylamindisulfosäure (durch Sulfuriren von Naphtylaminsulfosäure S erhalten) wird mit Diazoverbindungen zusammengeschlossen. Die erhaltenen Amidoazokörper werden diazotirt und mit kochender, verdünnter Schwefelsäure in Naphtolverbindungen (oben erwähnte Farbstoffe) übergeführt.

2. Den in demselben Patent erwähnten gelben Farbstoff (Brillantgelb) erhält man auch durch Nitriren eines Salzes der aus Naphtylaminsulfosäure S dargestellten Naphtolmonosulfosäure S.

Beispiel ad 1. 121 kg Xylidin werden in 300 kg Salzsäure von 20° B. und 1000 kg Wasser gelöst. Diese Lösung wird auf ca. 4° C. abgekühlt und 70 kg Nitrit (in 4 Thln. Wasser gelöst) werden langsam eingetragen. Das gebildete Diazoxylol lässt man in eine Lösung von 350 kg Natriumsalz der Naphtylamindisulfosäure (gelöst in Wasser) einlaufen.

Nach 24stündigem Stehen werden 150 kg Schwefelsäure von 66° B. eingetragen und nach Abkühlung auf 4 bis 6° C. wird mit 70 kg Nitrit (in 4 Thln. Wasser gelöst) diazotirt. Die fertige Diazoverbindung lässt man in kochendes Wasser einlaufen, welches mit 150 kg Schwefelsäure von 50° B. angesäuert ist. Sowie die Diazoverbindung in das kochende Wasser einläuft, bildet sich derselbe rothe Farbstoff, welcher entsteht, wenn die im Patent Nr. 40571 beschriebene neue Disulfosäure mit Diazoxylol kombinirt wird.

Auf dieselbe Weise können verschiedene schöne rothe Farbstoffe erhalten werden, wenn anstatt mit Xylidin mit folgenden Körpern kombinirt wird:

Anilin,
Toluidin,
Alphanaphtylamin,
Betanaphtylamin,
Amidoazobenzol und den Sulfosäuren dieser Körper.

Beispiel ad 2. 100 kg Natronsalz der im Patent Nr. 40571 beschriebenen Naphtolmonosulfosäure S werden in 1000 kg Wasser gelöst, dann werden 28,5 kg Nitrit dazu gegeben und langsam 300 kg Schwefelsäure von

66° B. eingetragen, die gebildete Nitrosoverbindung scheidet sich aus. Nach einiger Zeit werden 70 kg Salpeter nach und nach dazu gemischt und noch einige Stunden im Wasserbade erwärmt. Das gebildete Natriumsalz des Brillantgelbs scheidet sich beim Kaltwerden aus.

Patentansprüche: 1. Die Darstellung der im Patent Nr. 40 571 erwähnten rothen Farbstoffe in der Weise, dass man die durch Sulfuriren von Naphtylaminsulfosäure S erhaltene Naphtylamindisulfosäure mit Diazoverbindungen von Anilin, Toluidin, Xylidin, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, Amidoazobenzol und deren Sulfosäuren zusammenschliesst, das Produkt diazotirt und dann mit kochender, verdünnter Schwefelsäure in die erwähnten rothen Farbstoffe überführt.

2. Die Darstellung des in dem Patent Nr. 40 571 erwähnten gelben Farbstoffs durch Nitriren eines Salzes der aus Naphtylaminsulfosäure S dargestellten Naphtolmonosulfosäure.

Zu Band II, Seite 122: D. R.-P. Nr. 42 382 vom 1. Juni 1887. Erloschen. — H. Wichelhaus und C. Krohn. — Verfahren zur Darstellung eines rothen Azofarbstoffs aus Naphthionsalz.

Zur Darstellung des Farbstoffs werden 2 Mol. Naphthionsalz mit 1 Mol. Natriumnitrit in Wasser gelöst und unter Abkühlung mit 1 Mol. verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach zwei bis drei Stunden ist die Reaktion beendet. Es entsteht das saure Natriumsalz der Amidoazonaphtalindisulfosäure nach folgender Gleichung:

$$2\,C_{10}H_6\begin{cases}NH_2\\SO_3Na\end{cases} + NaNO_2 + H_2SO_4 = C_{10}H_6\begin{cases}N = N\,.\,C_{10}H_5\begin{cases}NH_2\\SO_3Na\end{cases}\\SO_3H\end{cases} + Na_2SO_4 + 2H_2O.$$

Man setzt zur Ueberführung in das neutrale Salz die berechnete Menge Soda zu und kann die Lösung dann sofort zum Färben benutzen; auch kann man den Farbstoff in fester Form erhalten durch Aussalzen oder Eindampfen. Das neutrale amidoazonaphtalindisulfosaure Natrium färbt Seide, Wolle und mit Thonerde oder Tannin gebeizte Baumwolle ziegelroth. Die Farbe zeichnet sich durch grosse Lichtbeständigkeit aus.

Zu Band II, Seite 119: D. R.-P. Nr. 42 440 vom 5. Oktober 1886. — Dahl und Co. — Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus der α-Naphtylamindisulfosäure des Patents Nr. 41 957.

Die Diazoverbindung der in der Patentschrift Nr. 41 957 beschriebenen, mit III. bezeichneten, α-Naphtylamindisulfosäure, deren Kalksalz in 85procentigem Spiritus unlöslich ist, liefert mit Naphtolen und Naphtolsulfosäuren brauchbare Azofarbstoffe.

Unter diesen sind indessen nur die mittelst der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure, R-Salz und α- sowie β-Naphtylamin zu gewinnenden einer technischen Verwerthung fähig, da der Farbstoff mit β-Naphtol nicht

vollständig, diejenigen mit β-Naphtol-α-monosulfosäure und G-Salz durch Kochsalz aber überhaupt nicht ausfällbar sind.

Die Darstellung und die Eigenschaften der werthvolleren Farbstoffe sind folgende:

I. Farbstoff aus der α-Naphtylamindisulfosäure III und der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure. Man löst 100 kg Natronsalz der neuen Säure III in 600 Liter Wasser, versetzt mit 140 kg Salzsäure, kühlt mit Eis auf 10° ab und lässt dann langsam 21 kg in Wasser gelöstes salpetrigsaures Natron zulaufen, wodurch die früher beschriebene, gelb gefärbte, kleisterartige Diazoverbindung entsteht. Nach mehrstündigem Umrühren lässt man diese zu einer Auflösung von 72 kg β-naphtol-β-monosulfosaurem Natron fliessen, wobei die Lösung durch Soda alkalisch gehalten wird. Man erhält einen schleimigen Farbbrei, aus welchem sich der entstandene Azofarbstoff durch Kochsalz ausfällen lässt; die weitere Verarbeitung geschieht nach bekannten Methoden. Der Farbstoff ist in heissem Wasser leicht löslich und färbt Wolle im sauren Bade rein blaustichig scharlach.

II. Farbstoff aus α-Naphtylamindisulfosäure III und R-Salz. Die wie oben beschrieben dargestellte Diazoverbindung der neuen Säure III lässt man langsam zu einer durch Soda alkalisch gehaltenen Auflösung von 100 kg R-Salz fliessen. Der entstandene Farbstoff scheidet sich auf Zusatz von Kochsalz vollständig ab und wird in üblicher Weise fertig gemacht. Er färbt Wolle in saurem Bade schön blauroth.

III. Farbstoff aus α-Naphtylamindisulfosäure III und α-Naphtylamin. Man setzt zu der aus 100 kg α-naphtylamindisulfosaurem Natron bereiteten Diazoverbindung eine Auflösung von 41 kg α-Naphtylamin in 34 kg Salzsäure und ca. 500 Liter Wasser, giebt dann eine zur Umsetzung der freien Salzsäure genügende Menge essigsaures Natron zu und lässt zwei Tage lang stehen. Der entstandene Azofarbstoff scheidet sich vollständig ab und wird durch Abfiltriren gewonnen. In heissem Wasser ist er leicht löslich und färbt Wolle im sauren Bade schön rothbraun.

IV. Farbstoff aus α-Naphtylamindisulfosäure III und β-Naphtylamin. Man verfährt wie oben. Der Farbstoff färbt Wolle im sauren Bade gelbbraun. Zur Vergleichung seien die Eigenschaften der entsprechenden Farbstoffe aus der Freund'schen Naphtylamindisulfosäure und des Gemenges der α-Naphtylamindisulfosäuren, das durch Sulfuriren von α-Naphtylamin mit 3 Thln. 20procentiger, rauchender Schwefelsäure bei 110° erhalten wurde. denjenigen der oben beschriebenen Farbstoffe gegenüber gestellt.

1. Farbstoffe aus Schäffer'scher β-Naphtolmonosulfosäure: a) Die Freund'sche Säure liefert mit Schäffer'scher β-Naphtolmonosulfosäure einen ponceau färbenden Azofarbstoff, der sich leicht aussalzen und umlösen lässt. Die Ausbeute blieb trotz vieler Versuche gering. Die Nüance der auf Wolle im sauren Bade erzielten Farbe entspricht etwa derjenigen, die man mit Echtroth erhält.

b) Das Gemenge der α-Naphtylamindisulfosäuren giebt mit Schäffer'scher Säure einen mit Kochsalz schmierig ausfallenden Azofarbstoff, der Wolle im sauren Bade sehr schmutzig braunroth färbt. Die Ausbeute an Farbstoff ist schlecht.

c) Unsere Säure III liefert mit Schäffer'scher Säure einen sehr rein blauponceau, etwa der Marke 5R entsprechend färbenden Azofarbstoff in quantitativer Ausbeute.

2. Farbstoffe aus R-Salz. a) Die Freund'sche Säure giebt mit R-Salz einen Azofarbstoff, der sich schon ohne Zusatz von Salz ausscheidet und Wolle im sauren Bade rein blaustichig roth, jedoch nicht so blaustichig, wie der Farbstoff aus Diazonaphthionsäure und der entsprechenden α-Naphtolmonosulfosäure färbt.

b) Das Gemenge der α-Naphtylamindisulfosäuren liefert mit R-Salz einen durch Kochsalz fällbaren, Wolle im sauren Bade schmutzig blauroth färbenden Azofarbstoff. Die Ausbeute ist schlecht.

c) Die α-Naphtylamindisulfosäure III giebt mit R-Salz einen rein blauroth, viel blaustichiger als der oben erwähnte Farbstoff aus Diazonaphthionsäure und α-Naphtolmonosulfosäure färbenden Azofarbstoff in quantitativer Ausbeute.

3. Farbstoffe aus α-Naphtylamin. a) Die Diazoverbindung der Freund'schen Säure bildet mit α-Naphtylamin eine kirschroth gefärbte Lösung, aus der sich die Amidoazoverbindung weder direkt, noch auf Zusatz von Kochsalz ausscheiden lässt.

b) Die Diazoverbindung des Gemenges der α-Naphtylamindisulfosäuren verbindet sich mit α-Naphtylamin zu einer schon ohne Zusatz von Salz nahezu, mit etwas Salz vollständig ausfallenden, in Lösung violett aussehenden Amidoazoverbindung, welche Wolle im sauren Bade dunkel gelbbraun färbt.

c) Die Diazoverbindung der α-Naphtylamindisulfosäure III ergiebt mit α-Naphtylamin eine schon ohne Salzzusatz sofort vollständig ausfallende Amidoazoverbindung, die in wässeriger Lösung rothviolett aussieht und Wolle im sauren Bade schön orseillebraun färbt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Einwirkung der α-Diazonaphtalindisulfosäure III des Patents Nr. 41957 auf Schäffer'sche β-Naphtolmonosulfosäure, R-Salz und α- sowie β-Naphtylamin.

Zu Band I, Seite 690 und 813: D. R.-P. Nr. 42726 vom 7. August 1887; vierter Zusatz zu Patent Nr. 26429. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning. — Verfahren zur Darstellung von Diphenylpyrazolon und von Diphenylmethylpyrazolon aus Benzoylessigester und Phenylhydrazin[1]).

Zur Darstellung des Diphenylpyrazolons mischt man äquivalente Mengen Benzoylessigester und Phenylhydrazin; die Masse erwärmt sich freiwillig und trübt sich durch Ausscheidung von Wasser. Auf Zusatz von Aether erstarrt sie dann zu einem Brei von Krystallen, die, aus Weingeist umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 137° und die Zusammensetzung $C_{15}H_{12}N_2O$ besitzen. Die Reaktion geht also nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_6H_5CO.CH_2CO_2C_2H_5 + C_6H_5.N_2H_3 = H_2O + C_2H_5OH + \underset{\text{(Diphenylpyrazolon)}}{C_{15}H_{12}N_2O}.$$

Das Diphenylpyrazolon löst sich sehr schwer in Wasser, schwierig in Aether und Ligroin, leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol. Es ist zugleich Säure und Base. Der saure Charakter ist sehr schwach ausgeprägt.

---

[1]) Vergl. Ber. (1887) 20, 2545.

1 Mol. bedarf zur völligen Lösung mehr als 10 Mol. Aetzkali, da die Alkalisalze durch Wasser dissociirt werden und in Lösung nur bei Gegenwart von überschüssigem Alkali existenzfähig sind.

Chlorhydrat, weisse Nädelchen,
Saures Sulfat: $C_{15}H_{12}N_2O(H_2SO_4)$, Zersetzungspunkt 237°,
Isonitrosodiphenylpyrazolon . . . . Schmelzp. 197 bis 200°,
Diphenylpyrazolonazobenzol . . . . „ 170 „ 171°,
Benzylidendiphenylpyrazolon . . . „ 147°,
Benzylidenbisdiphenylpyrazolon . . „ 220°,
Bisdiphenylpyrazolon schmilzt bei 300° noch nicht.

Das dem Antipyrin analog konstituirte Diphenylmethylpyrazolon wird erhalten, wenn man das Diphenylpyrazolon mit Jodmethyl und Methylalkohol im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt.

Die hell gefärbte Reaktionsmasse wird zweckmässig mit schwefliger Säure bis zur Entfernung des Methylalkohols und Jodmethyls gekocht, wobei sich das Diphenylmethylpyrazolon als gelbes Oel ausscheidet, das in Aether aufgenommen und aus diesem in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 150° krystallisirt erhalten werden kann.

Das Diphenylmethylpyrazolon löst sich schwierig in kochendem Wasser und lässt sich daraus gut umkrystallisiren, es ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Ligroïn und auch in Aether, in welchem es sich im öligen Zustande (vergl. Darstellung) leicht aufnehmen lässt.

Salze: Chlorhydrat: $C_{16}H_{15}N_2OCl$, atlasglänzende Nädelchen, dissociirt in Berührung mit H_2O.

Ferrocyanwasserstoffsaures Salz: $(C_{16}H_{14}N_2O)_2H_4Fe(CN)_6$, Zersetzungspunkt ca. 280°.

Pikrat: $C_{16}H_{14}N_2O.C_6H_2(NO_2)_3OH$, Schmelzpunkt 170°.

Das Diphenylmethylpyrazolon verhält sich dem Antipyrin im Ganzen ähnlich, unterscheidet sich aber von diesem durch seinen basischen Charakter. Die schönen Reaktionen des Antipyrins mit salpetriger Säure und mit Eisenchlorid sind beim Diphenylpyrazolon viel weniger charakteristisch. Dieses Produkt soll in derselben Weise wie Antipyrin zur technischen Verwerthung gelangen.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Diphenylpyrazolon, darin bestehend, dass man Benzoylessigester auf Phenylhydrazin einwirken lässt.

2. Verfahren zur Darstellung von Diphenylmethylpyrazolon, darin bestehend, dass man das nach 1. erhaltene Diphenylpyrazolon den bekannten Methoden der Methylirung unterwirft.

Zu Band I, Seite 685: D. R.-P. Nr. 42853 vom 2. August 1887; Zusatz zu Patent Nr. 41 751. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning. — Verfahren zur Darstellung dialkylirter Amidodiphenyl- und -phenylnaphtylketone.

1. Die in der Patentschrift Nr. 41 751 charakterisirten Dialkylamidobenzophenone lassen sich auch aus den disubstituirten Amiden der Benzoë-

säure darstellen. Technisch wichtige Resultate wurden erhalten für das Dimethylamidobenzophenon und das Diäthylamidobenzophenon.

Dimethylamidobenzophenon:

20 kg . . . . Benzomethylanilin,
40 „ . . . . Dimethylanilin und
20 „ . . . . Phosphoroxychlorid

werden circa zwei Stunden vorsichtig auf dem Wasserbade erhitzt, und die erhaltene Schmelze nach der in der genannten Patentschrift gegebenen Vorschrift verarbeitet. Das Kondensationsprodukt spaltet sich hierbei in Dimethylamidobenzophenon und Monomethylanilin.

Das erstere schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 91°.

Bei Anwendung von Benzoäthylanilin, Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid entsteht ebenfalls, diesmal unter Rückbildung von Monoäthylanilin, das Dimethylamidobenzophenon.

Diäthylamidobenzophenon wird ebenso erhalten, wie das vorhergehende, durch Erhitzen eines Gemisches von:

20 kg . . . . Benzomethylanilin,
40 „ . . . . Diäthylanilin und
20 „ . . . . Phosphoroxychlorid

und Zersetzung des Kondensationsproduktes. Es schmilzt bei 78 bis 79°.

2. Wie die Anilide der Benzoësäure verhalten sich auch die der substituirten Benzoësäuren. So erhält man ein Keton aus der m-Nitrobenzoësäure, resp. deren Anilid und Dimethylanilin, welches zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden soll.

Dimethylamidophenyl-m-nitrophenylketon. Eine Mischung von

20 kg . . . . m-Nitrobenzanilid,
40 „ . . . . Dimethylanilin und
16 „ . . . . Phosphoroxychlorid

wird vorsichtig circa zwei Stunden im Wasserbade erhitzt und die gebildete Schmelze ganz ebenso behandelt, wie in der Patentschrift Nr. 41 751 für das Dimethylamidobenzophenon ausführlich beschrieben ist. Man erhält den neuen Körper in Form eines gelben, in Alkohol schwer löslichen Krystallpulvers, dessen Schmelzpunkt bei 173° liegt. Der Körper ist augenscheinlich identisch mit dem aus Dimethylamidobenzophenon entstehenden und bei 173° schmelzenden Nebenprodukt.

3. Die beiden Karbonsäuren des Naphtalins, die α- und β-Naphtoësäure, verhalten sich ähnlich wie die Benzoësäure. Die Anilide dieser Säuren lassen sich mit tertiären Basen in Gegenwart von Phosphoroxychlorid kondensiren und die solcherweise erhaltenen Kondensationsprodukte geben bei der Behandlung mit verdünnten Säuren unter Abspaltung der primären Basen Phenylnaphtylketone. Dieselben sollen zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Dimethylamidophenyl-α-naphtylketon.

20 kg . . . . α-Naphtanilid,
40 „ . . . . Dimethylanilin und
16 „ . . . . Phosphoroxychlorid

werden vorsichtig circa zwei Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Der Gang der Operation entspricht im Uebrigen ganz der für das Dimethylamidobenzophenon in der Anmeldung gegebenen ausführlichen Beschreibung.

Man erhält nach dem Zersetzen des Kondensationsproduktes mit verdünnter Säure und Verdünnen der entfärbten Flüssigkeit mit Wasser eine bald fest werdende, harzige Abscheidung, die aus dem neuen Körper besteht. Die Reinigung wird durch Umkrystallisiren aus Spiritus bewerkstelligt. Der Körper krystallisirt in grauweissen Nadeln vom Schmelzpunkt 115°.

Dimethylamidophenyl-β-naphtylketon.

20 kg . . . . β-Naphtanilid,
40 „ . . . . Dimethylanilin und
16 „ . . . . Phosphoroxychlorid

werden wie oben behandelt. Das erhaltene Rohketon wird ebenfalls durch Umlösen aus Spiritus gereinigt; es bildet gelbgrüne Nadeln vom Schmelzpunkt 127°.

Diäthylamidophenyl-α-naphtylketon.

20 kg . . . . α-Naphtanilid,
40 „ . . . . Diäthylanilin und
16 „ . . . . Phosphoroxychlorid

werden wie oben behandelt. Das Keton stellt eine bei gewöhnlicher Temperatur halbfeste Masse dar, es konnte bis jetzt nicht krystallisirt erhalten werden.

Diäthylamidophenyl-β-naphtylketon.

20 kg . . . . β-Naphtanilid,
40 „ . . . . Diäthylanilin und
16 „ . . . . Phosphoroxychlorid

werden wie oben behandelt. Das Keton wird aus Alkohol in Form eines grünlichen Krystallpulvers erhalten, das bei 74 bis 75° seinen Schmelzpunkt hat.

Patentansprüche: 1. Darstellung von Dimethylamidobenzophenon und Diäthylamidobenzophenon, darin bestehend, dass man in dem in der Patentschrift Nr. 41571 beschriebenen Verfahren die im Anspruch 1 aufgeführten Anilide und Naphtalide der Benzoësäure durch Benzomethylanilin und Benzoäthylanilin ersetzt.

2. Darstellung von Dimethylamidophenyl-m-nitrophenylketon, darin bestehend, dass man in dem in der Patentschrift Nr. 41571 beschriebenen Verfahren die im Anspruch 1 aufgeführten Anilide und Naphtalide der Benzoësäure durch diejenigen der m-Nitrobenzoësäure ersetzt.

3. Darstellung von Dimethylamidophenyl-α-naphtylketon, Dimethylamidophenyl-β-naphtylketon, Diäthylamidophenyl-α-naphtylketon, Diäthylamidophenyl-β-naphtylketon, darin bestehend, dass man in dem in der Patentschrift Nr. 41751 beschriebenen Verfahren die im Anspruch 1 aufgeführten Anilide und Naphtalide der Benzoësäure durch diejenigen der α-Naphtoësäure und β-Naphtoësäure ersetzt.

Zu Band I, Seite 617: D. R.-P. Nr. 42871 vom 5. März 1887; Zusatz zu D. R.-P. Nr. 30426. — Badische Anilin- und Soda-

fabrik. — Verfahren zur Darstellung des Tetrahydroparaoxychinolins und von Thallin.

Ebenso wie dies in dem Hauptpatent für das Parachinanisol angegeben wurde, lagert auch das Paraoxychinolin beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure unter geeigneten Bedingungen vier Wasserstoffatome an und geht in das bisher noch nicht bekannte Tetrahydroparaoxychinolin über. Letzteres lässt sich dann durch Anwendung der bekannten Methylirungsmethoden in seinen Methylester, das Thallin, umwandeln.

Zur Darstellung von Tetrahydroparaoxychinolin erwärmt man eine Reduktionsmischung von

{400 g	Zinn und
{800 „	Salzsäure mit
100 „	Paraoxychinolin

während zwölf Stunden auf 100 bis 105° C., verdünnt mit viel Wasser, und entfernt das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Die Filtrate vom Schwefelzinn werden koncentrirt und lassen nach genauer Neutralisation mit Natriumkarbonat das Tetrahydroparaoxychinolin als weisses Pulver fallen.

Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist kann dasselbe dann weiter gereinigt werden.

Das Tetrahydroparaoxychinolin schmilzt bei 148° C., es löst sich in Alkalien und Säuren gleich leicht auf. Sein Acetylderivat bildet schöne, weisse Nadeln und schmilzt bei 82° C.

Zur Ueberführung des Tetrahydroparaoxychinolins in seinen Methylester, das Thallin, kann man sich der bekannten Methylirungsmethoden bedienen. Zweckmässig erhitzt man das Tetrahydroparaoxychinolin in holzgeistiger Lösung mit der berechneten Menge Jodmethyl und Natronhydrat am Rückflusskühler, scheidet schliesslich das entstandene Thallin durch Wasserzusatz ab und reinigt dasselbe durch Krystallisation aus Alkohol oder Ligroïn.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung des Tetrahydroparaoxychinolins vom Schmelzpunkte 148° C., darin bestehend, dass man Paraoxychinolin (1 Gewthl.) mit einer Reduktionsmischung von 4 Gewthln. Zinn und 8 Gewthln. koncentrirter Salzsäure während zwölf Stunden auf 100 bis 105° erhitzt.

Zu Band I, Seite 513: D. R.-P. Nr. 42874 vom 30. Juni 1887. — Ewer und Pick. — Verfahren zur Darstellung einer Monosulfosäure des Acetnaphtalids und zur Ueberführung derselben in α-Naphtylaminsulfosäure [1]).

Durch Behandeln des Acetyl-α-naphtylamins mit rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher oder Wasserbadtemperatur lässt sich dieser Körper leicht in eine acetylirte Monosulfosäure überführen. Aus der so erhaltenen Säure kann man durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien leicht die Acetylgruppe entfernen und eine α-Naphtylaminsulfosäure erhalten.

---

[1]) Vergl. M. Lange, Ber. (1887) 20, 2940; G. Schultz, Ber. (1887) 20, 3161.

Man verfährt am besten in der Weise, dass man 1 Thl. gepulvertes Acet-α-naphtalid in 3 bis 4 Thle. rauchende Schwefelsäure von circa 20 bis 25 Proc. Anhydridgehalt einträgt, wobei einer geringen Temperaturerhöhung durch Abkühlen begegnet wird.

Nach erfolgter Lösung des Acetnaphtalids ist die Sulfurirung beendigt.

Die gebildete Monosulfosäure befindet sich in der Schwefelsäure gelöst. Da dieselbe in Wasser leicht löslich ist, so kann sie durch Verdünnen mit Wasser nicht abgeschieden werden. Um sie von der überschüssigen Schwefelsäure zu trennen, führt man sie in bekannter Weise in das Kalk-, Baryt- oder Bleisalz über.

Die Salze der acetylirten Sulfosäure sind nicht beständig. Es tritt schon beim Eindampfen der wässerigen Lösungen derselben Abspaltung der Acetylgruppe ein.

Um die dieser acetylirten Sulfosäure entsprechende α-Naphtylaminmonosulfosäure zu erhalten, giesst man das Produkt der Sulfurirung in 3 bis 4 Thle. Wasser und erhält einige Stunden im Sieden.

Hierbei scheidet sich die neue α-Naphtylaminsulfosäure zum grössten Theil in Krystallen ab. Die Krystalle werden durch Umlösen gereinigt. Aus der ersten Mutterlauge kann man den Rest der Säure durch Behandeln derselben mit Kalk etc. in der üblichen Weise gewinnen.

Die neue Säure krystallisirt aus Wasser in feinen, weissen Nadeln, welche sich an der Luft wenig färben. Sie unterscheidet sich von den bisher bekannten Monosulfosäuren des α-Naphtylamins, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

	Habitus der Säure	Löslichkeit in Wasser bei 15°	Benzylidenverbindung	Farbstoff aus der Diazoverbindung und β-Naphtol	Fluorescenz der Lösungen
Naphthionsäure	Nadeln 1 aq.	4030 — 4504	gelbe Blättchen	Roccellin	rothblau
Säure von Schmidt-Schaal und Clève	Nadeln 1 aq.	?	?	?	grün
Säure von Witt	Flocken 0 aq.	940	Nadeln	blauer als Roccellin	gleich der Naphthionsäure, nur schwächer
Säure aus Acetnaphtalid	Nadeln 0 aq.	465	Nadeln	gelber als Roccellin	grünlich, kaum bemerkbar

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung einer acetylirten Monosulfosäure des α-Naphtylamins durch Behandeln des α-Acetnaphtalids mit rauchender Schwefelsäure.

2. Ueberführung der acetylirten Sulfosäure in eine α-Naphtylaminsulfosäure durch Erwärmen derselben mit Säuren oder Alkalien.

Zu Band I, Seite 431: D. R.-P. Nr. 42987 vom 22. Mai 1887. — C. F. Boehringer und Söhne. — Verfahren zur Darstellung von α-Pyridylakrylsäure und α-Pyridylmilchsäure [1]).

Das α-Pikolin und seine Abkömmlinge lassen sich unter geeigneten Umständen mit oder ohne Anwendung von Kondensationsmitteln, wie Chlorzink etc., mit Chloral, Bromal und ähnlichen Körpern kondensiren, wobei Substanzen entstehen, die nach der allgemeinen Formel $Py—CH_2—CH(OH)—C(Hal)3$ zusammengesetzt sind. In dieser Formel bedeutet Py irgend einen Pyridinrest und Hal ein Halogen.

Solche halogenhaltige Verbindungen gehen bei der Behandlung mit ätzenden und kohlensauren Alkalien, mit Erdalkalien, z. B. Aetzbaryt etc., theils in wässeriger, theils in alkoholischer Lösung in Salze von Säuren der Pyridinreihe über.

Beispiel. Aequivalente Mengen α-Pikolin und Chloral geben in der Kälte ein krystallisirtes, weisses Additionsprodukt, welches bei etwa zehnstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade in ein Kondensationsprodukt übergeht, welches sich als salzsaures Salz besonders leicht isoliren lässt. Das salzsaure Salz ist nach der Formel $C_5H_4N—CH_2—CH(OH)—CCl_3HCl$ zusammengesetzt; aus Wasser oder absolutem Alkohol umkrystallisirt, bildet es grosse, weisse Nadeln, die bei 201 bis 202° schmelzen.

Mit kohlensaurem Natron lässt sich daraus in der Kälte die freie Base: $C_5H_4N—CH_2—CH(OH)CCl_3$, abscheiden, welche aus verdünntem Alkohol in weissen, sechsseitigen Tafeln krystallisirt, die bei etwa 86 bis 87° schmelzen.

Diese Base kann man auch direkt aus dem rohen Kondensationsprodukt isoliren, wenn man dasselbe mit Wasser auswäscht und dann z. B. aus ätherischer Lösung auskrystallisiren lässt. Erwärmt man das Kondensationsprodukt mit starker, alkoholischer Kalilauge, so wird es schon bei Wasserbadtemperatur unter Abscheidung von KCl zersetzt und man hat nun α-pyridylakrylsaures Kali in der alkoholischen Lösung, welches sich durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure in das salzsaure Salz der α-Pyridylakrylsäure verwandeln lässt.

Man gewinnt das Salz durch Filtriren und Eindampfen der alkoholischen Lösung und kann es durch Krystallisiren aus mit HCl angesäuertem Alkohol oder Wasser in weissen Nadeln erhalten. Aus der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes lässt sich durch Alkalien die freie α-Pyridylakrylsäure: $C_5H_4NCH=CHCOOH$, abscheiden.

Dieselbe ist in heissem Wasser löslich und krystallisirt daraus häufig in sternförmig gruppirten, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 202 bis 204°. Kocht man hingegen 10 Thle. des Kondensationsproduktes mit 16 Thln. kohlensaurem Kali und 150 Thln. Wasser, bis beinahe vollständige Lösung erfolgt ist, wobei sich die Flüssigkeit bräunt, und filtrirt von einigen ver-

---

[1]) Ber. (1887) 20, 1592.

harzten Nebenprodukten ab, so befindet sich in der wässerigen Lösung nunmehr α-pyridyl-α-milchsaures Kali. Man isolirt dasselbe durch Eindunsten und Extraktion mit absolutem Alkohol, welcher das Salz leicht löst. Daraus lässt sich die freie α-Pyridyl-α-milchsäure: $C_5H_4N—CH_2—CHOH—COOH$, nach bekannter Methode isoliren; z. B. man verwandelt es in das schwer lösliche Kupfersalz und zersetzt dieses mit H_2S. Aus der filtrirten und eingedunsteten Flüssigkeit scheidet sich die α-Pyridyl-α-milchsäure im krystallisirten Zustande aus. Aus Methylalkohol umkrystallisirt erscheint sie in weissen Prismen, die bei 124 bis 125° schmelzen.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung eines neuen Kondensationsproduktes von α-Pikolin und Chloral, bezw. Bromal von der Formel

$$C_5H_4N—CH_2—CH(OH)—CCl_3 \text{ bezw. } C_5H_4N—CH_2—CH(OH)—CBr_3,$$

darin bestehend, dass gleiche Moleküle reines α-Pikolin und Chloral (bezw. Bromal) zehn bis zwölf Stunden auf dem Wasserbade erhitzt werden, und das in der Regel verharzte Einwirkungsprodukt durch Ueberführung in das salzsaure Salz zur Krystallisation gebracht wird.

2. Verfahren zur Umwandlung des im Patentanspruch 1 genannten Kondensationsproduktes in eine neue Säure (α-Pyridylakrylsäure) von der Formel $C_5H_4N—CH=CH—COOH$, darin bestehend, dass man das Kondensationsprodukt mit starker, alkoholischer Kalilauge bei Wasserbadtemperatur bis zur vollendeten Abscheidung von Chlorkalium digerirt und das so entstandene Kaliumsalz der α-Pyridylakrylsäure mit Salzsäure zersetzt.

3. Verfahren zur Darstellung einer Säure von der Formel

$$C_5H_4N—CH_2CH(OH)—COOH$$

(α-Pyridyl-β-milchsäure), darin bestehend, dass man das in dem Patentanspruch 1 genannte Kondensationsprodukt mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Kali ($1^1/_2$ Thln.) bis zum Eintritt der vollständigen Lösung kocht, dann eindampft, mit absolutem Alkohol extrahirt, das so erhaltene Kaliumsalz der neuen Säure in das schwer lösliche Kupfersalz überführt, letzteres durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die filtrirte Lösung zur Krystallisation eindampft.

Zu Band II, Seite 122: D. R.-P. Nr. 42992 vom 25. August 1887. — Alcide François Poirrier, Zacharie Roussin und Daniel Auguste Rosenstiehl. — Verfahren zur Darstellung rothvioletter bis schwarzvioletter Azofarbstoffe.

Das den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildende Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen besteht darin, dass die Diazoderivate der Metasulfanilsäure, der Parasulfanilsäure, der Ortho- und Paratoluidinsulfosäure mit α-Naphtylamin kombinirt, darauf von Neuem diazotirt und alsdann mit Metaphenylendiamin, Metatoluylendiamin oder Resorcin kombinirt werden.

Die Art der Zubereitung ist für alle diese Produkte dieselbe.

Beispiel: 10 kg metasulfanilsaures Natron (oder die entsprechende Menge des Natronsalzes einer anderen der oben genannten Sulfosäuren) werden in 200 Liter Wasser und 13 kg Salzsäure von 20° B. gelöst, und dieser Lösung alsdann unter Umrühren und Abkühlen eine Lösung von 3,4 kg salpetrigsauren Natrons in 10 Liter Wasser hinzugesetzt. Die erhaltene

Flüssigkeit enthält das Diazoderivat; man vermischt dieselbe mit einer Lösung von 4 kg salzsauren α-Naphtylamins in 250 Liter Wasser.

Sobald die Reaktion beendet ist, filtrirt man, das gesammelte Produkt wird mit 500 Liter Wasser verrührt und dieser Lösung 13 kg Salzsäure und hernach eine Lösung von 3,4 kg salpetrigsauren Natrons in 10 Liter Wasser hinzugesetzt. Das Diazoazoderivat, welches sich niederschlägt, sammelt man auf dem Filter und schüttet es darauf in eine Lösung von 5,4 kg m-Phenylendiamin in 500 Liter Wasser, wobei man eine hinreichende Menge kohlensauren Natrons zusetzt, damit die Flüssigkeit nach der Reaktion schwach alkalisch bleibt. Schliesslich fällt man den Farbstoff durch Kochsalz.

Man verfährt in derselben Weise, wenn man das Metaphenylendiamin durch die äquivalente Menge Metatoluylendiamin oder Resorcin ersetzt.

Die vom Resorcin herrührenden Farbstoffe sind rothviolett, alle übrigen schwarzviolett.

Alle diese Farbstoffe besitzen unter anderen Eigenschaften diejenige, Baumwolle im alkalischen Bade, Wolle und Seide im neutralen, alkalischen oder sauren Bade zu färben und mit den allgemein in der Färberei angewendeten verschiedenen Beizen oder Salzen lebhafter zu werden.

Die angegebenen Verhältnisszahlen der Reagentien können verändert werden.

Patentanspruch: Das Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, darin bestehend, dass die Diazoderivate der Metasulfanilsäure, der Parasulfanilsäure, der Ortho- und Paratoluidinsulfosäure mit α-Naphtylamin kombinirt, darauf von Neuem diazotirt und alsdann mit Metaphenylendiamin, Metatoluylendiamin oder Resorcin kombinirt werden.

Zu Band I, Seite 481: D. R.-P. Nr. 43230 vom 9. Februar 1887. — Dr. v. Dechend. — Verfahren zur Reduktion von Nitroverbindungen mittelst Zinkstaub und Eisen oder ohne letzteres unter Anwendung wässeriger Salzlösungen.

Zur Darstellung des Azoxybenzols wird bisher Nitrobenzol mit Alkohol und Alkalihydroxyd behandelt. Dieser Methode haftet der Uebelstand an, dass durch die Bildung sogenannter Metallimidverbindungen ein grosser Theil des Nitrobenzols verloren geht. Da deren Entstehung zweifellos der Verwendung von Alkalihydroxyd zuzuschreiben ist, so suchte ich das letztere durch indifferente Salze zu ersetzen.

Da der Alkohol aber mit Hülfe von Salzlösungen Nitrobenzol nicht zu reduciren vermag, wurde er wiederum durch Zink ersetzt. Dieses Reagens bildet bekanntlich mit koncentrirter Alkalilauge aus Nitrobenzol Hydrazobenzol. Zinkstaub, mit oder ohne Eisen, erzeugt dagegen durch Vermittelung wässeriger Salzauflösungen aus Nitrobenzol leicht ein Gemenge von Azoxybenzol und Anilin.

Man verfährt hierbei derart, dass man entweder das Gemenge des Nitrobenzols mit der wässerigen Salzauflösung bis auf den Siedepunkt der letzteren erhitzt und dann den Zinkstaub nach und nach einträgt, oder es wird zuerst das Nitrobenzol erwärmt und darauf allmählich ein Brei von Zinkstaub und Salzlösung zugegeben. Drittens lässt sich die Reduktion des Nitrobenzols auch durch gleichzeitiges Erhitzen der drei Reagentien bewerkstelligen. Ein Zusatz von Alkohol oder anderen Lösungsmitteln des Nitro-

benzols erleichtert zwar den Eintritt der Reaktion, ist aber kein unbedingtes Erforderniss derselben.

An Stelle des Chlorcalciums, welches in den unten befindlichen Beispielen der Reduktion von Nitroverbindungen aufgeführt ist, lässt sich dem Anscheine nach jedes wasserlösliche Salz benutzen, und zwar werden hierzu verwendet: Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Magnesiumchlorid, Calciumchlorid, Ammoniumchlorid, Kaliumkarbonat und Kaliumacetat.

Ausser diesen habe ich noch eine grosse Anzahl anderer Salze auf ihre Brauchbarkeit bei der Reduktion geprüft und bewährt gefunden. Indessen bot ihre Verwendung den genannten Salzen gegenüber keine Vortheile dar.

Die Quantität des aufgelösten Salzes spielt bezüglich der Reduktion insofern eine Rolle, als mit seiner Vermehrung eine Zunahme der Wirkungsfähigkeit des Zinks zu beobachten ist. Beispielsweise funktioniren Lösungen von Calciumchlorid, Kaliumkarbonat, Natriumchlorid besonders gut, wenn ihre Siedetemperaturen zwischen 103 und 115^0, bezw. 101 und 130^0, bezw. 104 und 110^0 liegen.

Doch bemerke ich ausdrücklich, dass die angeführten Salze auch dann noch wirken, wenn ihre wässerige Auflösung selbst unter den angeführten Temperaturgraden siedet, d. h. es ist nicht die Erhöhung der Siedetemperatur durch das Salz, sondern das letztere selbst das Wirksame bei meiner Reduktion.

In gleicher Weise wie Nitrobenzol lassen sich sämmtliche von mir daraufhin geprüfte Nitroverbindungen mit Hülfe von Zink durch Salzauflösungen leicht reduciren. Es waren dies die folgenden: o-Nitrotoluol, p-Nitrotoluol, flüssiges Nitroxylol, α-Nitronaphtalin, Nitrobenzaldehyd, p-Nitrobenzylchlorid, o-Nitrophenol, Nitrophenetol, Nitrobenzolsulfosäure, Dinitrobenzol, Nitrokresol, Pikrinsäure.

Endlich sei erwähnt, dass eine Zugabe selbst bedeutender Mengen von Eisen zum Zink die beregten Reaktionen nicht beeinträchtigt.

Beispiel I. 100 kg Nitrobenzol werden auf 130^0 C. erhitzt und unter fortwährendem Rühren eine Mischung von 100 kg einer wässerigen, bei 103^0 siedenden Lösung von Calciumchlorid und 100 kg Zinkstaub eingetragen. Die Reaktion tritt sofort ein. Nach Beendigung derselben entzieht man dem Zinkoxyd die Oele durch Alkohol, Benzol oder andere Lösungsmittel. Oder man löst das gebildete Zinkoxyd auf und behält die Oele neben geringen Mengen mineralischer Bestandtheile im Rückstande; von diesen lassen sich dann die Oele durch jedwedes Lösungsmittel leicht scheiden. Die gebildeten Oele bestehen aus Azoxybenzol und Anilin. Ihre Trennung von einander, sowie von unverändertem Nitrobenzol geschieht durch Destillation; am vortheilhaftesten unter gleichzeitiger Benutzung der Luftleere. Sobald die Temperatur des zurückbleibenden, aus Azoxybenzol bestehenden Oeles 200^0 C. beträgt, unterbricht man die Destillation. Anilin und Nitrobenzol werden auf bekannte Weise von einander getrennt.

Beispiel II. 100 kg Orthonitrotoluol werden auf 130^0 C. erhitzt und wie im Beispiel I weiter behandelt. Die Reaktion tritt sofort ein. Die Trennung der entstehenden Oele, o-Azoxytoluol und o-Toluidin, von einander, von unangegriffenem o-Nitrotoluol und vom Zinkoxyd geschieht genau, wie bei Beispiel I bezüglich des Azoxybenzols und Anilins angegeben ist.

Beispiel III. Paranitrotoluol (100 kg) wird auf 100^0 C. erhitzt und wie in Beispiel I reducirt. Die Trennung der entstandenen Oele, p-Azoxytoluol und p-Toluidin, von einander, von unangegriffenem p-Nitrotoluol und

vom Zinkoxyd geschieht genau, wie bei Beispiel I bezüglich des Azoxybenzols und Anilins angegeben ist.

Beispiel IV. Flüssiges Nitroxylol (100 kg) wird auf 100° C. erhitzt und wie in Beispiel I weiter behandelt. Die Reaktion tritt sofort ein. Die Trennung der entstandenen Oele, flüssiges Azoxyxylol und flüssiges Xylidin, von einander, von unangegriffenem Nitroxylol und vom Zinkoxyd geschieht genau wie bei Beispiel I.

Beispiel V. α-Nitronaphtalin (100 kg) wird auf 130° C. erhitzt und wie oben beschrieben behandelt. Die Reaktion tritt sofort ein. Die Trennung der entstandenen Oele, des Azoxynaphtalins und des Naphtylamins, von einander, von unangegriffenem Nitronaphtalin und von Zinkoxyd geschieht genau wie bei Beispiel I.

Als neu ist bei dem vorstehend beschriebenen und durch Beispiele erläuterten Verfahren zur Reduktion von Nitroverbindungen der aromatischen Reihe, und zwar des Nitrobenzols, des Nitrotoluols, Nitroxylols und α-Nitronaphtalins, mittelst Zink, mit oder ohne Eisen, hervorzuheben: Die Verwendung von wässerigen Salzauflösungen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Azoxybenzol, Orthoazoxytoluol, Paraazoxytoluol, flüssigem Azoxyxylol, Azoxynaphtalin aus den ihnen entsprechenden Nitroverbindungen durch Zinkstaub, mit oder ohne Eisen, unter Anwendung der wässerigen Lösungen von Calciumchlorid, Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Magnesiumchlorid, Kaliumkarbonat, Kaliumacetat.

Zu Band II, Seite 147: D. R.-P. Nr. 43433 vom 30. August 1887. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Baeyer und Co. — Verfahren zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser beim Drucken[1]).

Durch Holliday ist 1880 (Englisches Patent Nr. $2757^{\underline{80}}$) ein für die Färberei wichtiges Verfahren bekannt gegeben worden, nach welchem Azofarbstoffe sich direkt auf der Faser erzeugen lassen.

Wir haben nun gefunden, dass es auch möglich ist, das diesem Verfahren zu Grunde liegende Princip — in Wasser unlösliche Azofarbstoffe auf der Faser durch Zusammenbringen einer Diazoverbindung mit aromatischen Oxykörpern zu erzeugen — der Druckerei, für welche ein derartiges Verfahren bis jetzt nicht bekannt war, zugänglich zu machen.

Während Holliday zu Färbereizwecken zuerst die vegetabilische oder animalische Faser mit einer Lösung eines aromatischen Oxykörpers sättigt oder denselben durch Bildung von diesbezüglichen Niederschlägen fixirt und dann eine Lösung einer Diazoverbindung behufs Erzeugung des Farbstoffs passiren lässt, erweist sich diese Methode für Druckereizwecke als unthunlich. Abgesehen davon, dass auf diesem Wege stets ein Auslaufen des Farbstoffs und damit ein Verwischen der Druckkonturen eintritt, werden diejenigen Stellen des Gewebes, welche weiss bleiben, oder mit anderen Farbstoffen überdruckt werden sollen, derartig durch die Diazoverbindung, die auch sie passiren müssen, afficirt, dass dadurch schon die Unmöglichkeit, in dieser Weise zu operiren, einleuchtet.

---

[1]) Vergl. Chemikerzeitung (1888) **12**, 927.

Es ist erforderlich, hier so zu arbeiten, wie es wieder zu Färbereizwecken nicht rathsam ist. Zuerst muss die Diazoverbindung fixirt und dann erst die das Weiss nicht verändernde Naphtollösung passirt werden.

Die Schwierigkeiten, welche sich diesem modus operandi nun im Allgemeinen entgegenzustellen scheinen, lassen sich leicht überwinden, wenn man in folgender Weise verfährt:

Eine kalte, koncentrirte wässerige Lösung der Diazoverbindung eines aromatischen Amids wird in eine der in der Druckerei gebräuchlichen Verdickungen, am besten Gummiverdickung, eingerührt und in bekannter Weise auf das zu bedruckende, animalische oder vegetabilische Gewebe aufgedruckt. Man verhängt dann den Stoff in einem kühlen Raum bis zur Trockne, zieht ihn durch eine mit freiem oder kohlensaurem Alkali alkalisch gehaltene Lösung eines Oxykörpers, wäscht gut aus und kocht mit einer Seifenlösung. Je nach der Menge und der Art der zur Anwendung gelangten Diazoverbindung oder des benutzten Oxykörpers erzielt man dann gelbe, orange, rothe, violette und blaue Druckmuster.

Dieses Verfahren beschränkt sich jedoch nicht allein auf den Gebrauch einer Diazoverbindung oder nur eines Oxykörpers, sondern eignet sich auch für Gemenge derselben, wodurch dann die beliebigsten Mischnüancen erzielt werden können.

Für die Bildung des Farbstoffs ist es irrelevant, welche Salze der Diazoverbindungen zur Anwendung gelangen, ob die Lösung des Oxykörpers warm oder kalt ist, ob die Flotte freies Alkali oder alkalische Salze desselben enthält.

Praktisch brauchbare Resultate wurden bis jetzt bei Verwendung folgender Amine und Oxykörper erhalten. Amine: Anilin, Toluidin, Xylidin, Kumidin, Alpha- oder Betanaphtylamin, Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Amidoazoxylol, Benzidin, Tolidin und Diamidodiphenoläther. Oxykörper: Phenol, Resorcin, Alpha- oder Betanaphtol und Dioxynaphtalin.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung von in Wasser unlöslichen Azofarbstoffen auf der Faser für Druckereizwecke, darin bestehend, dass man zuerst eine nach der üblichen Weise dargestellte Diazo- oder Tetrazoverbindung von Anilin, Toluidin, Xylidin, Kumidin, Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Amidoazoxylol, Alpha- oder Betanaphtylamin, Benzidin, Tolidin oder Diamidodiphenoläther oder Gemenge derselben, mit einer in den Druckereien üblichen Verdickung anrührt, aufdruckt und kalt verhängt, dann das so behandelte Gewebe durch eine alkalische Lösung von Phenol, Resorcin, Alpha- oder Betanaphtol oder Dioxynaphtalin oder deren Salze passiren lässt.

Zu Band II, Seite 290: D. R.-P. Nr. 43493 vom 23. April 1887; Zusatz zum Patent Nr. 40954 vom 28. Januar 1886. — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. — Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von gemischten Azofarbstoffen aus Tetrazodiphenylsalzen oder Tetrazoditolylsalzen.

Bei weiterer Verfolgung der in der Patentschrift Nr. 40954 näher charakterisirten Erfindung hat sich ergeben, dass in ganz analoger Weise wie die früher genannten Verbindungen auch die α-Naphtoldisulfosäure des

Patentes Nr. 40 571 mit Tetrazodiphenyl und Tetrazoditolyl Zwischenprodukte bildet, welche zur weiteren Kombination mit Aminen oder Phenolen befähigt sind.

Diese Zwischenprodukte werden dargestellt in der Weise, dass man eine Lösung von salzsaurem Tetrazodiphenyl aus 18,4 kg Benzidin bezw. von salzsaurem Tetrazoditolyl aus 21,4 kg o-Tolidin auf eine alkalische oder essigsaure Lösung von 34,8 kg α-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 40 571 einwirken lässt, wobei sie sich als braungefärbte, krystallinische Niederschläge abscheiden.

Die nach diesem Verfahren dargestellten Produkte liefern bei der Einwirkung auf alkalische Lösungen von Phenolen Azofarbstoffe, welche Baumwolle direkt im Seifenbade färben.

Bei der Anwendung von 9,4 kg Phenol, 14,4 kg α-Naphtol, 24,6 kg α-naphtolmonosulfosaurem Natron oder 34,8 kg β-naphtoldisulfosaurem Natron erhält man folgende Nüancen:

	Tetrazodiphenyl	Tetrazoditolyl
Phenol	bläulichroth	rothbraun
α-Naphtol	blauviolett	rothviolett
α-Naphtolmonosulfosäure .	violett	blauviolett
β-Naphtoldisulfosäure R .	blau	blau

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von noch eine freie Diazogruppe enthaltenden Zwischenprodukten, darin bestehend, dass man 1 Mol. Tetrazodiphenyl, bezw. Tetrazoditolyl mit 1 Mol. der in Patent Nr. 40 571 beschriebenen α-Naphtoldisulfosäure kombinirt.

2. Kombination der nach Patentanspruch 1 erhaltenen Zwischenprodukte mit Phenol, α-Naphtol, α-Naphtolmonosulfosäure oder β-Naphtoldisulfosäure R.

Zu Band I, Seite 588: D. R.-P. Nr. 43 515 vom 25. Juni 1887. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Baeyer und Co. — Verfahren zur Darstellung von Orthonitrophenol.

Nach den jetzt bekannten Methoden war es nicht möglich, bei der Darstellung von dem für die Farbenindustrie so wichtigen Orthonitrophenol die Nitrirung der Karbolsäure so zu leiten, dass die Bildung des bisher weniger werthvollen Paranitrophenols ganz oder theilweise vermieden wurde. Stets bildeten sich neben ca. 50 Proc. Ortho- 50 Proc. Paranitrophenol.

Wir haben nun gefunden, dass die Darstellung des Orthonitrophenols ohne Bildung von Nebenprodukten dann möglich ist, wenn man die Karbolsäure zuerst in bekannter Weise (Kekulé, Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft II, S. 330) in Paraphenolsulfosäure überführt, diese mit Salpetersäure oder mit Salpeter- und Schwefelsäure nitrirt (Beilstein, Handbuch der organischen Chemie II, S. 1070) und die so gebildete Nitrosulfosäure dann nach der von Armstrong (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XVI, S. 2750 und Kelbe, Ber. XIX, S. 92) für die Sulfosäuren der Kohlenwasserstoffe mitge-

theilten, aber auf Nitrophenolsulfosäure bisher nicht angewandten Methode durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf in Orthonitrophenol umwandelt.

Das genaue Verfahren zur Ueberführung der Orthonitrophenolsulfosäure zu Orthonitrophenol ist folgendes:

In einer emaillirten, in einem Oelbad befindlichen Destillirblase wird ein Salz der auf bekannte Weise hergestellten Orthonitroparaphenolsulfosäure mit der berechneten Menge Schwefelsäure von 60° B. versetzt, und nun, während das Oelbad auf ca. 150° C. erhitzt wird, auf über 150° C. überhitzter Wasserdampf eingeblasen.

Es spaltet sich Schwefelsäure ab, und Orthonitrophenol destillirt mit dem Wasserdampf über.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Orthonitrophenol durch Destillation der Orthonitrophenolsulfosäure oder deren Salze mit überhitztem Wasserdampf.

Zu Band II, Seite 327: D. R.-P. Nr. 43524 vom 28. Oktober 1886. — Badische Anilin- und Sodafabrik. — Verfahren zur Darstellung von rothen, violetten und blauen Azofarbstoffen aus der Tetrazoverbindung der Orthodiamidodiphensäure.

Die Orthodiamidodiphensäure wird durch folgende Vereinfachung der von P. Griess (Ber. 1874, S. 1609 ff.) beschriebenen Methode dargestellt.

Ungefähr gleiche Gewichtstheile Orthonitrobenzoësäure, Natronlauge von 40° B. und Wasser werden auf 100° C. erhitzt. Dann wird eine der angewandten Nitrobenzoësäure ungefähr gleiche Gewichtsmenge Zinkstaub nach und nach zugesetzt, und mit dem Erhitzen fortgefahren, bis eine mit Wasser aufgekochte Probe eine farblose Lösung giebt. Die reducirte Masse wird darauf in überschüssige Salzsäure eingetragen und aufgekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich die Orthodiamidodiphensäure in Form ihrer salzsauren Verbindung nahezu vollständig ab.

Man filtrirt und reinigt vollends durch Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Essigsäure.

Die Tetrazoverbindung der Orthodiamidodiphensäure lässt durch ihre Einwirkung auf je 2 Mol. der zur Darstellung von Azofarbstoffen gebräuchlichen Phenole, Amine und deren Sulfosäuren eine Reihe von Farbstoffsäuren entstehen, welche sämmtlich durch die Eigenschaft ausgezeichnet sind, vegetabilische Faser im schwach alkalischen Bade ohne Mitwirkung von Beizen zu färben.

Von den entsprechenden Derivaten der Metadiamidodiphensäure unterscheiden sie sich durch die grössere Intensivität ihrer Färbungen, und durch die im Nachstehenden näher bezeichneten, auffallenden Nüancenverschiedenheiten.

Mit folgenden Farbstoffkombinationen haben wir praktisch verwerthbare Resultate erhalten:

1. Alphanaphtylamin: In Alkalien löslicher Farbstoff, färbt vegetabilische Faser im alkalischen Bade roth, beim Waschen wird die Färbung violett und nach dem Trocknen in säurefreier Atmosphäre blau. Säuren bewirken keine weitere wesentliche Veränderung. In Folge seiner ausser-

ordentlichen Affinität zur Baumwollenfaser lassen sich mit diesem Farbstoff äusserst satte dunkelblaue Färbungen erzielen. Der entsprechende Farbstoff aus der Metadiamidodiphensäure färbt unter denselben Bedingungen eine braune Nüance.

2. Betanaphtylamin: In Alkalien löslicher Farbstoff, färbt vegetabilische Faser bläulichroth, die Färbung verändert sich nur wenig beim Waschen und Trocknen. Der entsprechende Farbstoff der Metasäure färbt wenig intensiv gelbroth.

3. Monosulfosäuren des Betanaphtylamins. Durch Anwendung der in Alkohol löslichen Fraktion des nach dem Verfahren unseres Patentes Nr. 20 760 dargestellten betanaphtylaminsulfosauren Natrons erhält man einen die Baumwollenfaser rothfärbenden Farbstoff. Die der Schäffer'schen Betanaphtolmonosulfosäure entsprechende Betanaphtylaminsulfosäure liefert einen Farbstoff von bläulicherer Nüance. Aus der Metasäure entstehen in gleicher Weise nur orangegelbe Farbstoffe.

4. Alphanaphtol-alpha-monosulfosäure. Färbt vegetabilische Faser im alkalischen Bade intensiv blauviolett. Der entsprechende Farbstoff aus der Metasäure färbt ein mageres Karmoisinroth.

5. Betanaphtolmonosulfosäure (Schäffer). Violetter Farbstoff. Der Farbstoff der Metasäure färbt wenig intensiv roth.

Bezüglich der Darstellung der vorstehend genannten Farbstoffe bemerken wir im Allgemeinen, dass die Einwirkung der Tetrazodiphensäure eine auffallend langsame ist, und in einigen Fällen sich erst im Laufe einer Woche beendigt.

Beispiel: 27,4 kg Orthodiamidodiphensäure werden in 2000 Liter Wasser und 8 kg Natronhydrat gelöst. Nach Zusatz von 90 kg Salzsäure von 20° B. wird mit 13,7 kg Natriumnitrit (gelöst in der doppelten Menge Wasser) versetzt und drei Stunden gerührt.

Die so erhaltene Tetrazoverbindung wird in 50 kg Betanaphtylaminsulfosäure (entsprechend der Schäffer'schen Betanaphtolmonosulfosäure), gelöst in 500 kg Wasser und 80 kg kalcinirter Soda, eingetragen. Es entsteht sogleich eine rothe Lösung, welche so lange gerührt wird, bis eine Probe beim Aufwärmen keine Farbenveränderung und keine Stickstoffentwickelung mehr zeigt, was, wie oben bemerkt, erst nach Ablauf von mehreren Tagen der Fall ist. Der Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt und wie üblich aufgearbeitet.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von rothen, violetten und blauen Azofarbstoffen durch Kombination der Tetrazoverbindung der Orthodiamidodiphensäure mit zwei Molekülen Alpha- oder Betanaphtylamin, der ein alkohollösliches Natronsalz liefernden Fraktion der nach dem Verfahren unseres Patentes Nr. 20 760 dargestellten Betanaphtylaminmonosulfosäure, der der Schäffer'schen Betanaphtolmonosulfosäure entsprechenden Betanaphtylaminsulfosäure, der Alphanaphtol-alpha-monosulfosäure und der Schäffer'schen Betanaphtolmonosulfosäure.

Zu Band II, Seite 338: D. R.-P. Nr. 43644 vom 1. November 1887. Erloschen. — Leipziger Anilinfabrik, Beyer und Kegel. — Verfahren zur Darstellung von rothen Farbstoffen durch Einwirkung der Tetrazoverbindungen des Diamido-

triphenylmethans und seiner Homologen auf Naphtoldisulfosäure R[1]).

Die Bildung des Diamidotriphenylmethans geschieht sehr glatt nach der Methode von Ullmann (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XVIII, S. 2094) oder der von Mazzara (Ibid. XVIII R, S. 334) durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Mol. Benzaldehyd, 2 Mol. Anilin und koncentrirter Salzsäure. Die Homologen aus den Toluidinen, Xylidinen und Kumidinen lassen sich in gleicher Weise leicht erhalten. Zu gemischten Homologen des Triphenylmethans gelangt man, wenn man die aus 1 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Aminbase entstehenden Benzylidenverbindungen mit 1 Mol. des Chlorhydrats einer anderen Base erhitzt. Die Tetrazoverbindungen dieser Basen vereinigen sich mit 2 Mol. β-Naphtoldisulfosäure R in alkalischer oder neutraler Lösung zu rothen Azofarbstoffen, welche Wolle langsam und gleichmässig anfärben und auf Baumwolle mittelst Beizen fixirt werden können.

Beispiel: 27,5 kg Diamidotriphenylmethan werden in 300 Liter Wasser unter Zusatz von 55 kg koncentrirter Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung mit 14 kg Natriumnitrit in 60 Liter Wasser gelöst. Die klare Lösung der Tetrazoverbindung lässt man in eine Lösung von 70 kg β-naphtoldisulfosaurem Natrium in 700 Liter Wasser und 25 kg Soda einlaufen. Der sofort entstehende Farbstoff wird ausgesalzen, filtrirt und getrocknet. Er färbt etwas blauer als Ponceau R.

Die Farbstoffe aus den homologen Tetrazoderivaten werden auf ganz gleiche Weise dargestellt, indem man statt 27,5 kg Diamidotriphenylmethan die äquivalente Menge der betreffenden Base verwendet; die daraus erhaltenen Farbstoffe sind im Allgemeinen von um so blauerer Nüance, je höher der Kohlenstoffgehalt der betreffenden Base ist.

Zu Band II, Seite 986: D. R.-P. Nr. 43713 vom 22. Juli 1887; Zusatz zu D. R.-P. Nr. 38973. — Prof. Dr. M. v. Nencki und Dr. F. v. Heyden Nachfolger. — Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Salolen.

Nach dem durch D. R.-P. Nr. 38973 geschützten Verfahren gewinnt man Salol durch Behandlung von Salicylsäure und Phenol oder salicylsaurem Natron und Phenol oder salicylsaurem Natron und Phenolnatrium mit Phosphoroxychlorid: ($POCl_3$), oder Phosphorpentachlorid: (PCl_5).

Weitere Versuche haben nun noch Folgendes ergeben:

I. An Stelle von Phosphoroxychlorid: $POCl_3$, oder Phosphorpentachlorid: PCl_5, kann man Phosphortrichlorid: PCl_3, Schwefeloxychlorid: SO_2Cl_2, und ferner saure und mehrfach saure Sulfate der Alkalien anwenden.

Lässt man zu einem geschmolzenen Gemisch von 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. Phenol Phosphortrichlorid: PCl_3, fliessen, so erhält man Salol, etwas verunreinigt durch Triphenylphosphit: $P(OC_6H_5)_3$, einen öligen Körper, der wegen seiner grossen Löslichkeit in Alkohol leicht beseitigt werden kann.

---

[1]) Vergl. Chemikerzeitung 1888, Nr. 54 und 58; die Farbstoffe, von welchen einer unter dem Namen Baumwollroth in den Handel kommt, sollen mit Alaun auf Baumwolle besser ziehen als die Croceïne.

Will man Salol mittelst SO_2Cl_2 darstellen, so empfiehlt es sich, salicylsaures Natrium und Phenol oder Phenolnatrium anzuwenden.

Die sauren Sulfate der Alkalien wirken bekanntlich stark wasserentziehend. Erhitzt man mit diesen ein Gemisch von Salicylsäure und Phenol, so entsteht Salol, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\OH\end{cases} + C_6H_5OH = C_6H_4\begin{cases}COOC_6H_5\\OH\end{cases} + H_2O.$$

Andere wasserentziehende Salze geben Ketone, was schon im Hauptpatent angeführt wurde.

Bei allen im Hauptpatente sowie hier beschriebenen Darstellungsweisen des Salols kann man dem Gemisch von Salicylsäure und Phenol oder deren Salzen ein Lösungs- oder Verdünnungsmittel zusetzen. Hierzu eignen sich besonders Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, hochsiedendes Erdöl etc. Das Lösungsmittel wird, nachdem alles Phosphoroxychlorid: $POCl_3$, Phosphortrichlorid: PCl_3, reagirt hat, abdestillirt, das zurückbleibende Salol mit Wasser oder Soda gewaschen und wenn nöthig aus Alkohol umkrystallisirt.

II. An Stelle von Salicylsäure kann man noch andere Säuren — nämlich α-Oxynaphtoësäure, o- und p-Nitrosalicylsäure, Resorcinkarbonsäure, und an Stelle von Phenol andere phenolartige Körper in die Reaktion einführen — nämlich Resorcin, Pyrogallol, Thymol, Nitrophenol, α- und β-Naphtol, Dioxynaphtalin, Gaultheriaöl: $C_6H_4\begin{cases}(OH)\\COOCH_3\end{cases}$, und Salol: $C_6H_4\begin{cases}(OH)\\COOC_6H_5\end{cases}$; für letzteres auch das zu seiner Herstellung erforderliche Gemisch von Salicylsäure, Phenol und Chlorid. — Die Darstellung dieser Körper geschieht, wie oben bei Salicylsäure und Phenol beschrieben ist und mag durch folgende Beispiele veranschaulicht werden.

Resorcindisalicylat: $C_6H_4(CO_2C_6H_4{-}OH)_2$, wird dargestellt durch Behandlung der Schmelze von 1 Mol. Resorcin und 2 Mol. Salicylsäure mit Phosphoroxychlorid: $POCl_3$, bei ungefähr 120°. Das Produkt erstarrt glasartig und lässt sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht reinigen. Das Monosalicylat des Resorcins gewinnt man durch Erwärmen von 1 Mol. Resorcin und 1 Mol. Salicylsäure mit Phosphoroxychlorid: $POCl_3$. Es empfiehlt sich in diesem Falle, die Substanzen nicht zusammenzuschmelzen, sondern in Toluol aufzulösen. Das entstehende Resorcinmonosalicylat ist etwas verunreinigt durch Disalicylat. Man trennt beide durch Alkohol oder Toluol.

Disalol: $C_6H_4\begin{cases}COOC_6H_4COOC_6H_5\\OH\end{cases}$, entsteht bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid: $POCl_3$, auf ein geschmolzenes Gemisch äquivalenter Mengen Salol und Salicylsäure oder von 2 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. Phenol. In letzterem Falle muss natürlich die Menge des anzuwendenden Phosphoroxychlorids: $POCl_3$, verdoppelt werden. Das flüssige Reaktionsprodukt wird mit Sodalösung gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten des Alkohols fällt das Disalol als Oel aus. Ersetzt man bei dieser Operation das Salol durch Gaultheriaöl, so erhält man Gaultheriasalol: $C_6H_4\begin{cases}COOC_6H_4COOCH_3\\OH\end{cases}$, welches noch besser sich darstellen lässt durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid: $POCl_3$, auf salicylsaures Natrium und Gaultheriaöl. 2 oder 4 Mol. des Natriumsalicylats werden mit 2 Mol. Gaultheriaöl und etwas Benzol gemengt. Hierauf wird 1 Mol. Phosphoroxychlorid: $POCl_3$, hinzugegeben und die Reaktion durch Erwärmen am Rückflusskühler zu Ende geführt. Man behandelt das Reaktionsprodukt

mit Sodalösung, wodurch eventuell freie Salicylsäure in die wässerige Lösung geht. Das Gaultheriasalol gewinnt man nach dem Abdestilliren des Benzols durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Derselben Methode bedient man sich mit Vortheil bei der Darstellung der Nitrosalole aus Nitrosalicylsäuren und Phenolen oder Nitrophenolen. Man erhitzt z. B. 4 Mol. nitrosalicylsauren Natriums und 2 Mol. Phenol mit Benzol und 1 Mol. $POCl_3$ im Wasserbad, filtrirt von abgeschiedener Nitrosäure ab, destillirt aus dem Filtrat das Benzol ab und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. Die Eigenschaften der so dargestellten Körper entsprechen denen der Salole. Die Schmelzpunkte einiger der wichtigsten Salole sind:

Salol:	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}COO.C_6H_5\\OH\end{matrix}\right.$	Schmelzp. 43° C.
α-Naphtylsalicylat:	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}COOC_{10}H_7\\OH\end{matrix}\right.$	„ 83° „
β-Naphtylsalicylat:	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}COOC_{10}H_7\\OH\end{matrix}\right.$	„ 95° „
Resorcinmonosalicylat:	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}COOC_6H_4.OH\\OH\end{matrix}\right.$	„ 141° „
Resorcindisalicylat:	$C_6H_4(COOC_6H_4OH)_2$	„ 111° „
Gaultheriasalol:	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}COOC_6H_4COOCH_3\\OH\end{matrix}\right.$	„ 86° „
Pyrogallylsalicylat:	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}COOC_6H_3(OH)_2\\OH\end{matrix}\right.$	„ 41° „
Phenyl-α-oxynaphtoat:	$C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}COOC_6H_5\\OH\end{matrix}\right.$	„ 96° „
Phenylorthonitrosalicylat:	$C_6H_3\left\{\begin{matrix}COOC_6H_5 & (1)\\OH & (2)\\NO_2 & (3)\end{matrix}\right.$	„ 102° „
Phenylparanitrosalicylat:	$C_6H_3\left\{\begin{matrix}COOC_6H_5 & (1)\\OH & (2)\\NO_2 & (5)\end{matrix}\right.$	„ 152° „
p-Nitrophenylsalicylat:	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}COOC_6H_4NO_2\\OH\end{matrix}\right.$	„ 148° „
Thymolsalicylat:	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}COOC_{10}H_{13}\\OH\end{matrix}\right.$	„ flüssig
Disalol:	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}COOC_6H_4COOC_6H_5\\OH\end{matrix}\right.$	„ „
β-Naphtyl-α-oxynaphtoat:	$C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}COOC_{10}H_7\\OH\end{matrix}\right.$	„ 138° C.
β-Naphtohydrochinonsalicylat:	$\left(C_6H_4\left\{\begin{matrix}COO\\OH\end{matrix}\right.\right)_2C_{10}H_6$	„ 137° „
Phenylresorcinkarbonsäureester:	$C_6H_3\left\{\begin{matrix}COOC_6H_5\\(OH)_2\end{matrix}\right.$	„ 146° „

Alle diese Körper können als Medikamente geeignete Verwendung finden.

Patentansprüche: 1. Bei dem durch D. R.-P. Nr. 38973 geschützten Verfahren zur Darstellung von „Salolen“ aus Salicylsäure und Phenol oder salicylsauren Salzen und Phenol der Ersatz des zu verwendenden Phosphoroxychlorids ($POCl_3$) und Phosphorpentachlorids (PCl_5) durch Phosphortrichlorid (PCl_3) oder Schwefeloxychlorid (SO_2Cl_2).

2. Bei dem durch D. R.-P. Nr. 38973 geschützten Verfahren zur Darstellung von Salolen aus Salicylsäure und Phenol der Ersatz des zu verwendenden Phosphoroxychlorids ($POCl_3$) und Phosphorpentachlorids (PCl_5) durch saure oder mehrfach saure schwefelsaure Alkalien.

3. Bei dem durch D. R.-P. Nr. 38973 geschützten und bei dem durch obige Ansprüche 1 und 2 gekennzeichneten Verfahren der Zusatz eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels zu dem Salicylsäure und Phenol oder deren Salze enthaltenden Gemisch.

4. Bei dem durch D. R.-P. Nr. 38973 geschützten und bei dem durch obige Ansprüche 1, 2 und 3 gekennzeichneten Verfahren der Ersatz: a) der Salicylsäure durch α-Oxynaphtoësäure, o- und p-Nitrosalicylsäure, Resorcinkarbonsäure, b) des Phenols durch Resorcin, Pyrogallol, Thymol, Nitrophenol, α- und β-Naphtol, Dioxynaphtalin, Gaultheriaöl und Salol, für letzteres auch das zu seiner Herstellung erforderliche Gemisch von Salicylsäure, Phenol und Chlorid.

Zu Band I, Seite 516 und Band II, Seite 312: D. R.-P. Nr. 43740 vom 22. September 1886. — Leopold Cassella und Co. — Verfahren zur Darstellung einer Naphtylaminmonosulfosäure.

Erhitzt man die in der Patentschrift Nr. 42112 beschriebene neue Naphtolmonosulfosäure F mit Ammoniak, so tauscht sich die OH-Gruppe gegen NH_2 aus und man erhält eine neue Naphtylaminsulfosäure, welche als Naphtylaminsulfosäure F bezeichnet werden soll.

Zur Darstellung derselben wird zweckmässig in folgender Weise verfahren:

Man kann entweder z. B. 50 kg F-naphtolsulfosaures Natron und 100 kg Ammoniak (20 Proc.) sechs Stunden auf 250° im Autoklaven erhitzen oder unmittelbar von der α-Naphtalindisulfosäure ausgehend, dieselbe mit NaOH und NH_3 erhitzen. Z. B. 33 kg α-naphtalindisulfosaures Natron werden in einem Autoklaven mit 25 kg Natronlauge von 40 Proc. zehn Stunden auf 200 bis 250° erhitzt und hierauf 7 kg Chlorammonium oder die äquivalente Menge eines anderen Ammoniaksalzes, in 20 Liter Wasser gelöst, zugesetzt und die Temperatur weitere zehn Stunden lang auf 200 bis 250° gehalten.

In beiden Fällen scheidet sich beim Ansäuern der in kochendem Wasser gelösten Reaktionsmasse die F-Naphtylaminsulfosäure als weisser, krystallinischer Niederschlag aus, derselbe wird nach dem Erkalten abfiltrirt und durch Auswaschen mit Wasser völlig rein erhalten.

Die Lösungen der Salze der F-Säure fluoresciren rothviolett. Das Natriumsalz ist ziemlich schwer löslich und krystallisirt in Nadeln.

Beim Behandeln mit salpetriger Säure löst sich die Säure mit gelblicher Farbe zu der in Wasser sehr leicht löslichen Diazoverbindung. Diese vereinigt sich mit Aminen und Phenolen zu einer Reihe von Farbstoffen, die durch dunkle Töne sich von den analogen, bis jetzt bekannten, unterscheiden.

Die Farbstoffe, welche man durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf die F-Säure erhält zeichnen sich durch Beständigkeit und Klarheit der Nüancen aus.

Patentanspruch: 1. Verfahren zur Darstellung einer Naphtylaminsulfosäure F genannten Säure durch Erhitzen der in dem Patent Nr. 42112 beschriebenen Naphtolmonosulfosäure F mit Ammoniak.

2. Verfahren zur Darstellung der Naphtylaminsulfosäure F durch Kombination des im Anspruch des Patentes Nr. 42112 angegebenen Verfahrens mit dem unter vorstehendem Anspruch 1 aufgeführten Verfahren zu einem Process.

Zu Band I, Seite 679: D. R.-P. Nr. 43847 vom 7. Juli 1887; Zusatz zum Patent Nr. 40747. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning. — Verfahren zur Darstellung von Ketonsäureestern und Ketoketonen durch Einwirkung zweier Säureester auf einander oder von Säureestern auf Ketone bei Gegenwart von Natriumalkylaten.

Zu den Säureäthern, deren Säureradikale sich bei Gegenwart von Natriumalkylaten in andere Säureäther oder in Ketone einführen lassen, gehören ausser den schon früher genannten noch die Aether der Oxalsäure, der Ameisensäure, der Essigsäure und ihrer Homologen.

So liefert Oxaläther mit Essigäther und Natriumäthylat den schon von Wislicenus (Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIX, S. 3225) beschriebenen Oxalessigäther, nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + CH_3.COOC_2H_5 + NaOC_2H_5 = \begin{matrix} C.O{-}CHNa{-}COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + C_2H_5OH.$$

In gleicher Weise erhält man aus Oxaläther und Acetophenon bei Gegenwart von Natriumäthylat den Acetophenonoxaläther (Benzoylbrenztraubensäureäther): $C_6H_5{-}CO{-}CH_2{-}CO{-}COOC_2H_5$, eine in farblosen Prismen krystallisirende, bei 43° schmelzende Verbindung, welche in Alkalien leicht löslich ist, und beim Erwärmen damit in die Salze der bei 156 bis 157° schmelzenden Benzoylbrenztraubensäure übergeht.

Aceton und Oxaläther vereinigen sich bei Gegenwart von Natriumäthylat äusserst leicht zu dem Natriumsalz des Acetonoxaläthers oder Acetylbrenztraubensäureäthers: $CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CO.COOC_2H_5$.

Der mittelst Säuren abgeschiedene Aether ist ein farbloses, im Vakuum unzersetzt destillirbares Oel, welches unter 40 mm Druck bei 132 bis 133° siedet. Die aus dem Aether durch Verseifung gewonnene Acetylbrenztraubensäure: $CH_3.CO.CH_2.CO.COOH$, krystallisirt in glänzenden, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslichen Prismen vom Schmelzpunkt 91 bis 92°.

Ebenso erhält man aus Essigäther und Acetophenon bei Anwesenheit von Natriumäthylat Acetylacetophenon:

$$CH_3.COOC_2H_5 + CH_3.CO.C_6H_5 + NaOC_2H_5 = CH_3CO.CH(Na)CO.C_6H_5 + C_2H_5OH.$$

Die aus der wässerigen Lösung des Natriumsalzes ausgefällte Verbindung ist identisch mit dem aus Benzoëäther und Aceton dargestellten, bereits von E. Fischer auf anderem Wege erhaltenen Benzoylaceton (Ber. XVI, S. 2239).

Vermittelst Propionsäureäther erhält man die entsprechende Verbindung:

Propionylacetophenon: $C_2H_5.CO.CH_2.CO.C_6H_5$.

Diese Verbindung ist ein Oel, welches bei gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung, im Vakuum unzersetzt destillirbar ist.

In gleicher Weise entsteht aus Ameisenäther, Acetophenon und Natriumäthylat das Formylacetophenon (Benzoylaldehyd): $C_6H_5.CO.CH_2.COH$, nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CO.CH_3 + CHO.OC_2H_5 + NaOC_2H_5 = C_6H_5.CO.CH(Na).COH + C_2H_5.OH.$$

Aus der wässerigen Lösung des zunächst entstehenden Natriumsalzes wird durch Essigsäure das Formylacetophenon als gelbliches Oel abgeschieden, welches im Vakuum fast unzersetzt destillirt werden kann.

Die Anwendung alkoholfreier Natriumalkylate ist in diesen Fällen nicht erforderlich, die Kondensation erfolgt schon, wenn man die betreffenden Gemische mit einer Lösung von Natrium in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt oder gelinde erwärmt.

Die Ausführung der Operation mag an den folgenden Beispielen verdeutlicht werden:

1. Darstellung von Benzoylbrenztraubenäther. Natrium (1 Atom) wird in der zwanzigfachen Menge Alkohol aufgelöst und dieser Lösung nach dem Erkalten zunächst das Acetophenon (1 Mol.), dann der Oxaläther (gleichfalls 1 Mol.) zugefügt. In wenigen Minuten ist die Mischung zu einem festen, hellgelben, fein krystallinischen Brei erstarrt, der abgesaugt und mit etwas Aether oder Ligroïn gewaschen wird. Das Natriumsalz wird in Wasser gelöst und durch Einleiten von Kohlensäure oder Zusatz von Essigsäure oder Salmiaklösung der Benzoylbrenztraubensäureäther abgeschieden. Die Ausbeute beträgt etwa 80 Proc. der berechneten.

2. Darstellung von Acetylbrenztraubenäther. Zu einer Lösung von Natrium (1 Atom) in Alkohol wird unter guter Abkühlung ein Gemenge von 1 Mol. Oxaläther und 1 Mol. Aceton allmählich zugefügt. Die Mischung ist nach kurzer Zeit zu einem hellgelben, krystallinischen Brei erstarrt, den man absaugt und durch Zufügen von Mineralsäuren zersetzt. Der abgeschiedene, ölförmige Aether wird durch Destilliren unter vermindertem Druck gereinigt.

3. Darstellung von Formylacetophenon. Natrium (1 Atom) wird in der zwanzigfachen Menge Alkohol gelöst und dieser Lösung zunächst Acetophenon (1 Mol.), dann Ameisenäther (1 Mol.) zugefügt. Nach mehrtägigem Stehen in der Kälte hat sich in reichlicher Menge das weisse, krystallinische Natriumsalz des Benzoylaldehyds: $C_6H_5.CO.CH(Na)COH$, abgeschieden, das in der oben beschriebenenen Weise abgesaugt und gereinigt wird. Das Salz ist in Wasser löslich und scheidet auf Zusatz von Essigsäure den freien Ketoaldehyd als gelbliches Oel ab.

Die beschriebenen Körper sind sämmtlich ausgezeichnete Hypnotika und sollen als solche in der Medicin Verwendung finden. Ausserdem sind diese Körper sämmtlich gegen Hydrazine und deren Sulfosäuren äusserst reaktionsfähig und führen so behandelt zu Körpern, die für die Farbentechnik von Wichtigkeit zu werden versprechen.

Patentanspruch: 1. Verfahren zur Darstellung von Acetylbrenztraubensäureester und von Benzoylbrenztraubensäureester, darin bestehend, dass man in Gegenwart von Natriumalkylat oder einer Lösung desselben in Alkohol, analog dem in Patentanspruch 1 des Hauptpatentes genannten Verfahren, Oxalsäureester auf Aceton resp. Acetophenon einwirken lässt.

2. Verfahren zur Darstellung von Oxalessigäther, darin bestehend, dass man in Gegenwart von Natriumalkylat analog dem in Patentanspruch 2 des Hauptpatentes genannten Verfahren Oxalsäureester auf Essigsäureester einwirken lässt.

3. Verfahren zur Darstellung von Acetylacetophenon, Propionylacetophenon und Formylacetophenon, darin bestehend, dass man bei Gegenwart von Natriumalkylat oder einer Lösung von Natrium in Alkohol, analog dem in Patentanspruch 3 des Hauptpatentes genannten Verfahren Essigester, resp. Propionsäureester, resp. Ameisensäureester auf Acetophenon einwirken lässt.

Zu Band II, Seite 267: D. R.-P. Nr. 44045 vom 27. Juli 1887. — Alcide François Poirrier und Daniel Auguste Rosenstiehl. — Verfahren zur Darstellung von gelben, orangen und rothen Farbstoffen aus Azoxyanilin und Azoxytoluidin.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Darstellung von gelben, orangen und rothen Azofarbstoffen, hergestellt aus Azoxyanilin und Azoxytoluidin, welche aus Metanitranilin, bezw. aus dem im reinen Zustande bei 107° schmelzenden Nitrotoluidin gewonnen werden.

Welcher von diesen beiden Körpern auch als Rohstoff angewendet wird, immer besteht das Verfahren darin, den betreffenden Stoff in alkalischer Flüssigkeit zu reduciren, das erhaltene Produkt der Wirkung der salpetrigen Säure zu unterwerfen und das diazotirte Azoxyderivat mit gewissen Stoffen, wie z. B. den Phenolen, den Oxyphenolen, den primären, sekundären und tertiären Aminen, den Diaminen oder deren Sulfo- und Karboxylderivaten zu Farbstoffen zu kombiniren.

I. Darstellung des Azoxyanilins durch Reduktion des Metanitranilins in alkalischer Flüssigkeit und Diazotirung desselben. 13,4 kg Metanitranilin werden in 1100 Liter kochendem Wasser gelöst. In diese Lösung schüttet man 144 kg Aetznatronlauge von 36° B., erhitzt die Lösung bis zum Siedepunkt und fügt derselben nach und nach vorsichtig 19 kg Zinkstaub hinzu. Es scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, welcher das Reduktionsprodukt in fast reinem Zustande ist. Man reinigt dieses Produkt durch einfache Krystallisation in mit Salzsäure gemischtem Wasser.

10,6 kg dieses Reduktionsproduktes werden in 25 kg Salzsäure von 20° B. und 600 Liter Wasser gelöst. Man kühlt die Lösung ab und setzt derselben nach und nach eine Lösung von 9,6 kg Natriumnitrit in der dreifachen Menge Wasser hinzu.

II. Darstellung von Farbstoffen aus Azoxyanilin. Farbstoff mit α-Naphtolsulfosäure. Die das diazotirte Azoxyanilin enthaltende Flüssigkeit wird mit 22,5 kg α-naphtolsulfosaurem Natron und 10 kg Natriumkarbonat, in 2000 Liter Wasser gelöst, vermischt. Man lässt die Flüssigkeit ruhig stehen und fällt alsdann mit Kochsalz. Der gewonnene Farbstoff färbt blauroth und ist in Wasser hinreichend löslich.

Farbstoff mit Metatoluylendiamin. Die das Polyazoderivat enthaltende Flüssigkeit wird mit einer Lösung von 12,2 kg Metakresylendiamin in 1100 Liter Wasser versetzt und dem Gemisch ein Ueberschuss von Natriumkarbonat zugefügt. Man fällt durch Kochsalz. Der gewonnene Farbstoff färbt braun und ist in Wasser wenig löslich. Ersetzt man die α-Naphtolsulfosäure oder das Metatoluylendiamin durch die entsprechende Menge eines der folgenden Körper, so erhält man auf dieselbe Art Farbstoffe, welche beim Färben die folgenden Nüancen geben:

β-Naphtolsulfosäure	orange, in Wasser leicht löslich,
β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz) .	lebhaft roth, in Wasser leicht löslich,
Resorcin	„ gelb, „ „ wenig „
Naphthionsäure	orange, in Wasser wenig löslich,
β-Naphtylaminsulfosäure	orangegelb, in Wasser hinreichend löslich,
α-Naphtylamin	roth, in Wasser unlöslich.

III. Darstellung des Azoxytoluidins durch Reduktion des bei 107° schmelzenden Nitrotoluidins in alkalischer Flüssigkeit und Diazotirung desselben. Man verfährt wie unter I. für das Metanitranilin angegeben. Einer kochenden Lösung von 15,2 kg Nitrotoluidin in ungefähr 1200 Liter Wasser und 144 kg Aetznatronlauge von 36° B. setzt man in kleinen Mengen 19 kg Zinkstaub hinzu. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, welchen man durch Krystallisation in mit Salzsäure gemischtem Wasser reinigt.

8 kg dieses Reduktionsproduktes werden in 25 kg Salzsäure von 20° B. gelöst und auf 600 Liter mit Wasser verdünnt. Man setzt dieser Lösung alsdann nach und nach und unter Abkühlen 4,7 kg Natriumnitrit, in 15 Liter Wasser gelöst, hinzu.

IV. Darstellung von Farbstoffen aus Azoxytoluidin. In die Lösung der Diazoverbindung des Azoxyderivates schüttet man 16,3 kg α-naphtolsulfosaures Natron in 2000 Liter Wasser gelöst und setzt 10 kg Natriumkarbonat hinzu. Sobald die Reaktion beendet ist, kann der Farbstoff[1]) durch Kochsalz leicht ausgefällt werden. Er färbt blauroth und ist in Wasser hinreichend löslich.

Wenn man in gleicher Weise mit den folgenden Körpern verfährt, so erhält man Farbstoffe, welche die folgenden Nüancen geben:

β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz) . . .	roth, leicht löslich in Wasser,
Resorcin	gelbbraun, wenig löslich in Wasser,
Naphthionsäure	röthlichgelb, wenig löslich in Wasser,
Phenol	lebhaft gelb, unlöslich in kaltem, löslich in warmem Wasser,
α-Naphtylamin	braun.

Sämmtliche in der Beschreibung genannten Farbstoffe haben die Eigenschaft, nicht gebeizte Baumwolle im alkalischen Bade, Wolle im neutralen, alkalischen oder sauren Bade und Baumwolle oder Wolle mit den verschiedenen, in der Färberei allgemein angewendeten Beizen oder Salzen zu färben.

Die Verhältnisszahlen der angewendeten Reagentien und die Art des benutzten Reduktionsmittels können andere als die angegebenen sein.

---

[1]) Derselbe kommt unter dem Namen Rouge de St. Denis in den Handel; vergl. Chemikerztg. 1889; Leipziger Monatsschrift für Textilindustrie (1889) 4, 272.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Azoxyanilin aus Metanitranilin und von Azoxytoluidin aus dem bei 107° schmelzenden Nitrotoluidin durch Reduktion in alkalischer Lösung mittelst Zinkstaubes. 2. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Kombination der Diazoverbindung des nach Anspruch 1 erhaltenen Azoxyanilins mit α-Naphtolsulfosäure, β-Naphtolsulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz), Resorcin, Naphthionsäure, β-Naphtylaminsulfosäure, α-Naphtylamin oder Metatoluylendiamin. 3. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Kombination der Diazoverbindung des nach Anspruch 1 erhaltenen Azoxytoluidins mit α-Naphtolsulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz), Resorcin, Naphthionsäure, Phenol oder α-Naphtylamin.

Zu Band I, Seite 685: D. R.-P. Nr. 44077 vom 27. Oktober 1887; Zusatz zum Patent Nr. 41751. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. — Verfahren zur Darstellung von tetralkylirten Diamidobenzophenonen.

Aehnlich wie die Dialkylamidobenzophenone aus den mono- und disubstituirten Amiden der Benzoësäuren lassen sich auch die Tetraalkyldiamidobenzophenone aus den mono- und disubstituirten Amiden der Dialkylamidobenzoësäuren darstellen. Auch hier werden die substituirten Amide zunächst in ihre Chloride übergeführt, diese mit tertiären Basen kondensirt und die erhaltenen Kondensationsprodukte mit verdünnten Säuren, bezw. Säuren oder Alkalien zersetzt.

Die substituirten Amide der Dialkylamidobenzoësäuren lassen sich am einfachsten durch Einwirkung primärer oder sekundärer Amine auf die Chloride der betreffenden Säuren gewinnen, jedoch ist dies nicht die einzige Darstellungsweise jener Körper.

Die monosubstituirten Amide können auch durch Erhitzen eines primären Amins mit der Dialkylamidobenzoësäure und die disubstituirten auch durch Erhitzen des sogenannten Harnstoffchlorids einer sekundären Base mit einem tertiären Amin in Gegenwart von Chlorzink erhalten werden.

Folgende Dialkylamidobenzamide werden zu diesem Zwecke verwendet:

1. Monosubstituirte.

Dimethylamidobenzoanilid,
Dimethylamidobenzo-o-toluidid,
" -p-toluidid,
" -m-xylidid,
" -p-dimethylphenylendiamin,
" -m-phenylendiamin,
Dimethylamidobenzobenzidin,
Dimethylamidobenzo-α-naphtylamin,
" -β-naphtylamin,
Diäthylamidobenzoanilid,
Diäthylamidobenzo-o-toluidid,
" -p-toluidid,
" -α-naphtylamin,
" -β-naphtylamin.

2. Disubstituirte.

Dimethylamidobenzomethylanilin,
Dimethylamidobenzoäthylanilin,
Dimethylamidobenzodiphenylamin,
Dimethylamidobenzo-α-phenylnaphtylamin,
Dimethylamidobenzo-β-phenylnaphtylamin,
Diäthylamidobenzomethylanilin,
Diäthylamidobenzoäthylanilin,
Diäthylamidobenzodiphenylamin.

Die Ueberführung dieser Körper in ihre Chloride wird bewirkt durch Erhitzen mit Chlorphosphor oder Phosphoroxychlorid im Wasserbade.

Die erhaltenen Chloride erscheinen im durchfallenden Lichte gelb bis roth, sie zeigen Metallglanz, lösen sich etwas in Wasser, leichter in Alkohol mit gelber bis rother Farbe, zersetzen sich aber in diesen Lösungen schon nach kurzer Zeit und namentlich beim Erwärmen unter Rückbildung des Benzokörpers.

Die Kondensation der Chloride mit tertiären Basen vollzieht sich gewöhnlich bei Wasserbadtemperatur, sie kann in der Praxis vortheilhaft mit der Chloridschmelze zu einer Operation vereinigt werden, indem man auf eine Mischung des Benzamids mit der tertiären Base Phosphoroxychlorid oder dessen Ersatzmittel einwirken lässt.

Von den tertiären Basen haben bis jetzt brauchbare Resultate ergeben:

Dimethylanilin, Diäthylanilin, Methyldiphenylamin.

Die Schmelzen der Kondensationsprodukte sind äusserlich den obigen Chloridschmelzen sehr ähnlich, sie zeigen Metallglanz und lösen sich ebenfalls etwas schwerer in Wasser, leichter in Alkohol. Diese Lösungen färben gebeizte Baumwolle in den Tönen von Gelborange bis Braun und Karminroth, doch werden die darin enthaltenen Farbstoffe wegen ihrer Unbeständigkeit eine allgemeinere Bedeutung kaum erlangen. Die Lösungen entfärben sich nämlich unter Abscheidung fester Körper schon beim Kochen oder längeren Stehen. Beschleunigend wirkt dabei die Gegenwart freier Mineralsäure.

Verdünnte Säuren bewirken bei den Kondensationsprodukten der mono- und disubstituirten Dialkylamidobenzamide die Spaltung in Ketone und primäres oder sekundäres Amin.

Gegen fixe Alkalien und Ammoniak sind die Kondensationsprodukte der monosubstituirten Amide beständig.

Die Kondensationsprodukte der disubstituirten Amide werden durch fixe Alkalien ebenfalls unter Bildung von Ketonen zerlegt, während Ammoniak an Stelle des abgespaltenen, sekundären Amins tritt und auf diese Weise Ketonamine erzeugt.

A. Ketone aus monosubstituirten Dialkylamidobenzamiden.

Tetramethyldiamidobenzophenon:

10,0 kg	Dimethylamidobenzanilid,
18,0 „	Dimethylanilin und
8,5 „	Phosphoroxychlorid

werden vorsichtig zwei Stunden lang im Wasserbade erhitzt; es muss namentlich darauf geachtet werden, dass die Temperatur nicht durch zu rasches Anwärmen in Folge plötzlich eintretender Reaktion auf einmal in die Höhe geht, in welchem Falle leicht Bildung von Nebenprodukten eintreten kann. Eine gut geleitete Schmelze ist zähflüssig, gelbbraun und von schwachem Metallglanz. Die Zersetzung des gebildeten Kondensationsproduktes erfolgt mit verdünnter Säure, die Aufarbeitung kann auf zweierlei Weise bewerkstelligt werden.

1. Der Kesselinhalt wird mit ungefähr dem fünffachen Volumen Wasser unter Zusatz von ca. 1 kg Salzsäure bei 50 bis 70° digerirt, bis alles zergangen ist; es wird hierauf mit noch dem zwanzigfachen Volumen Wasser verdünnt, vorsichtig, ohne dass eine Abscheidung von Dimethylanilin stattfindet, neu-

tralisirt und dann filtrirt, wobei das Keton als Rückstand bleibt. Es zeigt nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 173 bis 174°. Aus den Mutterlaugen wird anilinhaltiges Dimethylanilin gewonnen, welches wieder zur Darstellung des Benzokörpers Verwendung finden kann.

2. Der Kesselinhalt kommt in einen Abtreiber und wird hier alkalisch mit direktem Dampf behandelt, wobei zunächst alles Dimethylanilin entfernt wird, und das Kondensationsprodukt in Gestalt seiner Base als fester körniger Rückstand bleibt. Letztere wird von der alkalischen Brühe getrennt, gewaschen und nunmehr erst durch Behandlung mit Säure in Anilin und Tetramethyldiamidobenzophenon gespalten. Zu diesem Zwecke wird dieselbe bei ungefähr 50 bis 70° in 50 Liter Wasser und 5 kg Salzsäure eingetragen, es entsteht zunächst eine intensiv gelbrothe Lösung, die sich rasch wieder entfärbt und nun beim Verdünnen mit Wasser und vorsichtigem Neutralisiren mit Natron das gebildete Keton in Form eines krystallinischen Niederschlages abscheidet. Das Keton wird abfiltrirt, das Filtrat auf Anilin verarbeitet.

Tetraäthyldiamidobenzophenon:

10,0 kg . . . . Diäthylamidobenzanilid,
15,0 „ . . . . Diäthylanilin und
8,5 „ . . . . Phosphoroxychlorid

werden zwei Stunden im Wasserbade erhitzt und das gebildete Kondensationsprodukt ebenso wie oben behandelt. Das Keton wird als halbfeste, krystallinisch erstarrende Masse erhalten, die aus Alkohol krystallisirt, den Schmelzpunkt 95° hat.

Dimethyldiäthyldiamidobenzophenon:

10,0 kg . . . . Diäthylamidobenzanilid,
15,0 „ . . . . Dimethylanilin und
8,5 „ . . . . Phosphoroxychlorid

werden zwei Stunden im Wasserbade erhitzt und das gebildete Kondensationsprodukt nach der oben gegebenen Vorschrift verarbeitet. Das Keton fällt aus seinen sauren Lösungen beim Verdünnen mit Wasser oder Neutralisiren mit Alkali als halbfeste, schmierige Masse aus, die aber nach einiger Zeit erstarrt und aus Alkohol in gelblichen Krystallen erhalten wird, deren Schmelzpunkt bei 94° liegt.

Eine Verbindung von Dimethylamidobenzanilid und Diäthylanilin führt natürlich zu demselben Produkt.

Dimethylmethylphenyldiamidobenzophenon:

10,0 kg . . . . Dimethylamidobenzanilid,
9,0 „ . . . . Methyldiphenylamin und
8,0 „ . . . . Phosphoroxychlorid

werden zwei Stunden im Wasserbade erhitzt und das gebildete Kondensationsprodukt nach der für das Tetramethyldiamidobenzophenon gegebenen Vorschrift 1 (also mittelst Säure) verarbeitet. Das erhaltene Rohketon wird durch Umkrystallisiren aus Petroleumnaphta gereinigt. Schmutzigweisse Nadeln vom Schmelzpunkt 141 bis 142°. Die übrigen monosubstituirten Amide der Dimethylamido- und Diäthylamidobenzoësäure verhalten sich dem in obigem Beispiel vertretenen Dimethylamido- und Diäthylamidobenzanilid ganz analog. Es sind eine Reihe der sich bei Verarbeitung des Kesselinhaltes mittelst Alkali (Vorschrift 2) ergebenden Basen, in denen ver-

schiedene Amide vertreten sind, in reinem Zustande dargestellt und ihre Schmelzpunkte bestimmt.

	Schmelzpunkt
Base des Kondensationsproduktes aus Dimethylamidobenzanilid und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver	172°,
Base aus Diäthylamidobenzanilid und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver	136 bis 137°,
Base aus Diäthylamidobenzanilid und Diäthylanilin. Gelbes Krystallpulver	124 „ 125°,
Base aus Dimethylamidobenzo-α-naphtylamin und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver	225°,
Base aus Diäthylamidobenzo-α-naphtylamin und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver	177 „ 178°,
Base aus Diäthylamidobenzo-α-naphtylamin und Diäthylanilin. Gelbes Krystallpulver	157 „ 158°,
Base aus Dimethylamidobenzo-β-naphtylamin und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver	179 „ 180°,
Base aus Diäthylamidobenzo-β-naphtylamin und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver	163 „ 164°,
Base aus Diäthylamidobenzo-β-naphtylamin und Diäthylanilin. Gelbes Krystallpulver	155°,
Base aus Dimethylamidobenzo-m-xylidid und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver	174 „ 175°,
Base aus Dimethylamidobenzo-o-toluidid und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver	173 „ 174°,
Base aus Dimethylamidobenzo-p-toluidid und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver	178°,
Base aus Dimethylamidobenzo-p-dimethylphenylendiamin und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver	178°.

Sämmtliche Basen sind in Alkohol schwer löslich.

B. Ketone aus disubstituirten Dialkylamidobenzamiden.

Tetramethyldiamidobenzophenon:

10,0 kg . . . . . Dimethylamidobenzodiphenylamin,
12,0 „ . . . . . Dimethylanilin und
5,0 „ . . . . . Phosphoroxychlorid

werden unter den gleichen Vorsichtsmaassregeln, wie unter A. angegeben, zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das gebildete Kondensationsprodukt zeigt Metallglanz und löst sich in Wasser wenig, in Alkohol reichlich mit schön karminrother Farbe; diese Lösungen färben gebeizte Baumwolle ähnlich wie Safranin, zersetzen sich aber nach einigem Stehen oder sofort, wenn man etwas Mineralsäure hinzufügt.

Die Ueberführung des Kondensationsproduktes in Tetramethyldiamidobenzophenon wird in der Weise bewerkstelligt, dass man den Kesselinhalt mit ungefähr dem fünffachen Volumen Wasser vermischt, ca. 1 kg Salzsäure hinzufügt und einige Zeit, bis Alles zergangen ist, bei 50 bis 70° digerirt. Es wird dann mit ungefähr 20 Thln. Wasser verdünnt, alles etwa überschüssige Dimethylanilin mit Salzsäure vorsichtig neutralisirt und hierauf das Ganze filtrirt, wobei das Keton, vermischt mit Diphenylamin, als Rückstand bleibt. Von letzterem wird es durch Waschen mit Alkohol oder Aus-

ziehen mit Salzsäure getrennt. Es zeigt nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 173 bis 174°.

Die Spaltung des Kondensationsproduktes kann auch durch einstündiges Kochen mit verdünnter Natronlauge erzielt werden, im Uebrigen geben beide Methoden gleich gute Resultate.

Tetraäthyldiamidobenzophenon:

10,0 kg . . . . . Diäthylamidobenzoäthylanilin,
15,0 „ . . . . . Diäthylanilin,
8,0 „ . . . . . Phosphoroxychlorid

werden circa zwei Stunden im Wasserbade erhitzt und das gebildete Kondensationsprodukt in gleicher Weise, wie beim Tetramethyldiamidobenzophenon unter B. angegeben ist, behandelt. Das abgeschiedene sekundäre Amin findet sich in diesem Falle in den Mutterlaugen neben Diäthylanilin vor.

Das Keton krystallisirt aus Alkohol und schmilzt bei 95°.

Dimethyldiäthyldiamidobenzophenon:

10,0 kg . . . . . Dimethylamidobenzodiphenylamin,
10,0 „ . . . . . Diäthylanilin und
5,0 „ . . . . . Phosphoroxychlorid

werden circa zwei Stunden im Wasserbade erhitzt und das gebildete Kondensationsprodukt auf die oben beschriebene Weise zerlegt. Das Keton scheidet sich, vermischt mit Diphenylamin, ab und kann von diesem durch verdünnte Salzsäure getrennt werden; es wird aus den sauren Lösungen durch Neutralisiren mit Natron als halbfeste Masse gewonnen, die aus Naphta krystallisirt und bei 94 bis 95° schmilzt.

Dimethylmethylphenyldiamidobenzophenon:

10,0 kg . . . . . Dimethylamidobenzomethylanilin,
7,5 „ . . . . . Methyldiphenylamin und
8,0 „ . . . . . Phosphoroxychlorid

werden zwei bis drei Stunden im Wasserbade erhitzt und das gebildete Kondensationsprodukt auf die oben beschriebene Weise mit verdünnter Salzsäure zerlegt.

Es wird eine harzige Abscheidung erhalten, die man mit heissem Benzol auszieht. Die Auszüge setzen beim Erkalten und Eindampfen das Keton krystallinisch ab; es schmilzt bei 141 bis 142°.

Patentanspruch: 1. Verfahren zur Darstellung von Chloriden der

A. monosubstituirten Dialkylamidobenzamide:

Dimethylamidobenzoanilid,
Dimethylamidobenzo-o-toluidid,
„ -p-toluidid,
„ -m-xylidid,
„ -p-dimethylphenylendiamin,
„ -m-phenylendiamin,
Dimethylamidobenzobenzidin,
Dimethylamidobenzo-α-naphtylamin,
„ -β-naphtylamin,
Diäthylamidobenzoanilid,
Diäthylamidobenzo-o-toluidid,
„ -p-toluidid,
„ -α-naphtylamin,
„ -β-naphtylamin;

B. disubstituirten Dialkylamidobenzamide:

Dimethylamidobenzomethylanilin,
Dimethylamidobenzoäthylanilin,
Dimethylamidobenzodiphenylamin,
Dimethylamidobenzo-α-phenylnaphtylamin,
Dimethylamidobenzo-β-phenylnaphtylamin,
Diäthylamidobenzomethylanilin,
Diäthylamidobenzoäthylanilin,
Diäthylamidobenzodiphenylamin,

darin bestehend, dass man auf diese Körper Chlorphosphor oder Oxychlorphosphor einwirken lässt.

2. Darstellung von Kondensationsprodukten aus den unter 1. beanspruchten Chloriden mit den tertiären Basen

Dimethylanilin, Diäthylanilin, Methyldiphenylamin,

aus welchen Kondensationsprodukten durch Behandlung mit verdünnten Säuren resp. Alkalilösungen die entsprechenden Ketone, nämlich:

Tetramethyldiamidobenzophenon,
Tetraäthyldiamidobenzophenon,
Dimethyldiäthyldiamidobenzophenon,
Dimethylmethylphenyldiamidobenzophenon

erhalten werden.

Zu Band I, Seite 641: D. R.-P. Nr. 44079 vom 15. März 1887. — Leopold Cassella und Co. — Verfahren zur Darstellung einer neuen Disulfosäure des β-Naphtols.

Die in dem deutschen Reichspatent Nr. 42112 beschriebene neue β-Naphtolmonosulfosäure F geht bei weiterem Sulfuriren in eine neue Disulfosäure über, β-Naphtol-δ-disulfosäure genannt.

Die Darstellung derselben geschieht auf folgende Weise:

50 kg F-naphtolmonosulfosaures Natron werden in 100 kg 66procentiger Schwefelsäure bei 120 bis 140° C. eingetragen und die Temperatur so lange auf ca. 120° gehalten, bis eine Probe des Reaktionsproduktes mit Diazonaphtalin ein Bordeauxroth liefert, welches blaustichiger als das bekannte Bordeaux B färbt. Die Operation dauert etwa zwölf Stunden.

Statt der 66procentigen Schwefelsäure können schwächere Säuren verwendet werden.

Bei Anwendung rauchender Schwefelsäure und ähnlich wirkender Sulfurirungsmittel (Pyrosulfat etc.) ist die Temperatur etwas niedriger zu halten und die Sulfurirung schneller beendet.

Die mit Wasser verdünnte Schmelze wird mit Kalk abgestumpft, abfiltrirt und im Filtrat das Kalksalz mittelst Soda in das Natriumsalz verwandelt.

Letzteres ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Die wässerige Lösung desselben fluorescirt grün. Man kann die Lösung unmittelbar zur Darstellung von Azofarbstoffen verwenden.

Will man jedoch die Säure in Form einer reinen Verbindung abscheiden, so bedient man sich hierzu am besten des Baryumsalzes, welches in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich ist. Man versetzt die Lösung des Natriumsalzes mit einer Lösung einer äquivalenten Menge Chlorbaryum, erhitzt zum Sieden und filtrirt das ausgeschiedene, gelblichweisse Barytsalz ab. Die Säuren des D. R.-P. Nr. 3229 entstehen beim Sulfuriren der F-Säure nicht.

Gegenüber der R-Säure des D. R.-P. Nr. 3229 weist die δ-Säure dieselben Unterschiede auf, wie die F-Naphtolmonosulfosäure gegenüber der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure.

Mit Diazonaphtalin und δ-Säure z. B. erhält man einen violetten, krystallinischen Niederschlag, während Diazonaphtalin mit R-Säure einen braunrothen, voluminösen Niederschlag liefert.

Die sogenannte G-Säure des D. R.-P. Nr. 3229 (in reinem Zustande γ-Säure), vereinigt sich mit Diazonaphtalin bekanntlich in wässeriger Lösung nicht.

Ferner ist das Baryumsalz der δ-Säure in der 185fachen Menge kochenden Wassers löslich und krystallisirt in kleinen Prismen von der Zusammensetzung:

$$C_{10}H_5 \begin{cases} OH \\ (SO_3)_2\,Ba \end{cases} + 2\tfrac{1}{2}\,H_2O,$$

während das Baryumsalz der R-Säure sich in 12 Thln. kochenden Wassers löst und mit $6\,H_2O$ krystallisirt.

Die δ-Säure vereinigt sich mit Diazoverbindungen zu einer Reihe werthvoller Azofarbstoffe, deren Farbtöne bläulicher und reiner, als diejenigen der entsprechenden R-Farbstoffe des D. R.-P. Nr. 3229 sind.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer neuen Naphtoldisulfosäure durch Sulfuriren der F-Naphtolmonosulfosäure bei Temperaturen von ca. 90 bis 160°.

Zu Band II, Seite 323: D. R.-P. Nr. 44089 vom 26. Februar 1887; Zusatz zu Nr. 41819. — Leipziger Anilinfabrik, Beyer und Kegel. — Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Tetrazoverbindungen der Metadiamidodiphensäure.

Der nach Beispiel 2 des Hauptpatentes erhaltene kongorothähnliche Farbstoff lässt sich weiter diazotiren und die Tetrazoverbindung durch Kochen mit Wasser in den Farbstoff der α-Naphtol-α-monosulfosäure umwandeln, im Sinne des D. R.-P. Nr. 28820. Man erhält einen blaurothen, auf Wolle im sauren Bade anziehenden Farbstoff.

Beispiel: Der aus 10 kg Metadiamidodiphensäure und Naphthionsäure erhaltene Farbstoff wird von Neuem in Wasser gelöst, durch Eiszusatz auf 5° gekühlt und mit 16,5 kg Salzsäure gefällt. Die voluminös ausgeschiedene Farbstoffsäure wird mit Leichtigkeit durch eine Lösung von 5,2 kg Nitrit diazotirt. Nach fünf- bis sechsstündigem Stehen wird aufgekocht, ammoniakalisch gemacht und ausgesalzen.

Ersetzt man im Beispiel 3 des Hauptpatentes das Diphenylamin durch die äquivalente Menge einer tertiären Base, wie z. B. Dimethylanilin, so entstehen Baumwolle im alkalischen Bade gelbroth färbende Farbstoffe. Die Reaktion tritt hier nicht so heftig ein und kann ohne Kühlung vorgenommen werden.

Wird im Beispiel 1 des Hauptpatentes das naphtoldisulfosaure Natron durch die äquivalente Menge salicylsauren Natrons ersetzt, so entsteht ein Baumwolle im alkalischen Bade gelb färbender Farbstoff.

Patentansprüche: 1. Umwandlung des Naphthionsäurefarbstoffes in den der α-Naphtol-α-monosulfosäure durch Diazotiren und späteres Kochen mit Wasser.

2. Vereinigung der Tetrazodiphenyldikarbonsäure mit 2 Mol. Dimethylanilin und 2 Mol. Salicylsäure.

Zu Band II, Seite 323: D. R.-P. Nr. 44161 vom 24. Juni 1887; 2. Zusatz zum Patent Nr. 41819. — Leipziger Anilinfabrik, Beyer und Kegel. — Verfahren zur Darstellung eines gelbrothen Baumwollenfarbstoffes aus der Tetrazoverbindung der Metadiamidodiphensäure und Resorcin.

10 kg Metadiamidodiphensäure werden wie bekannt diazotirt (Beispiel 1, P. R. Nr. 41819) und in eine Lösung von 8,2 kg Resorcin und 20 kg Soda in 100 Liter Wasser einlaufen gelassen.

Es entsteht eine schwarz dunkelrothe Lösung, aus welcher sich der Farbstoff durch Aussalzen abscheiden lässt.

Patentanspruch: Vereinigung der Tetrazoverbindung der Metadiamidodiphensäure mit 2 Mol. Resorcin.

Zu Band II, Seite 178: D. R.-P. Nr. 44170 vom 16. November 1887. — Dr. R. Nietzki (übertragen an die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning). — Verfahren zur Darstellung gelber und brauner Farbstoffe durch Einwirkung nitrirter Diazoverbindungen auf Oxykarbonsäuren.

Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, dass die nitrirten Diazoverbindungen sich mit gewissen Oxykarbonsäuren zu Azofarbstoffen kombiniren, welche nach Art der Alizarinfarbstoffe auf metallische Beizen anfärben. Die dazu geeigneten Oxykarbonsäuren sind vorzüglich die Salicylsäure und die α-Oxynaphtoësäure.

Beispiel 1. 10 kg Metanitranilin werden in 40 kg Salzsäure von 20° B. und 150 Liter Wasser gelöst. Unter guter Rührung (!) werden 5,4 kg Natriumnitrit, gelöst in der nöthigen Menge Wasser, zugefügt. Nach einigem Stehen lässt man diese Flüssigkeit in eine Lösung von 10 kg Salicylsäure und 25 kg calcinirter Soda in etwa 150 Liter Wasser einlaufen.

Der zum grössten Theil sich ausscheidende Farbstoff wird durch Kochsalz völlig ausgesalzen und durch geeignete Behandlung in Form einer Paste gebracht.

Das Metanitranilin kann durch die gleiche Menge Paranitranilin, sowie durch die Aequivalente (11 kg) der isomeren Nitrotoluidine oder 11,8 kg Nitroxylidin ersetzt werden.

Die erwähnten Nitrokörper erzeugen mit Salicylsäure gelbe bis orangegelbe, mit α-Oxynaphtoësäure tiefbraune Farbstoffe.

Da letztere für die technische Verwendung zu schwer löslich sind, bedient man sich zur Kombination mit α-Oxynaphtoësäure zweckmässig der von Nietzki und Benckiser (Ber. d. chem. Gesellsch. Bd. 18, S. 294) beschriebenen Orthonitranilinsulfosäure.

Beispiel 2. 5 kg orthonitranilinsulfosaures Kalium werden in 50 Liter Wasser gelöst, und durch Zusatz von 10 kg Salzsäure und 1,5 kg Natriumnitrit die Diazoverbindung hergestellt.

Die Flüssigkeit lässt man in eine Lösung von 3,5 kg α-Oxynaphtoësäure und 7 kg calcinirter Soda in 50 Liter Wasser einlaufen und fällt den entstehenden Farbstoff mit Kochsalz.

Patentansprüche: Darstellung von Farbstoffen. 1. Durch Einwirkung von Salicylsäure auf die Diazokörper, welche aus folgenden Nitroaminen dargestellt werden:

Metanitranilin,
Metanitroparatoluidin (Schmelzp. 77,5° C.),
Orthonitroparatoluidin (Schmelzp. 114° C.),
Paranitroorthotoluidin (Schmelzp. 128° C.),
Metanitroorthotoluidin (Schmelzp. 107° C.),

statt welcher Körper auch die durch partielle Reduktion des technischen Binitrotoluols, sowie die durch Nitrirung der technischen Toluidine erhaltenen Gemenge benutzt werden können, ferner das durch Nitriren des technischen Xylidins erhaltene Nitroxylidin.

2. Durch Kombination der Orthonitrodiazobenzolsulfosäure mit α-Oxynaphtoësäure.

Zu Band II, Seite 178: D. R.-P. Nr. 44171 vom 18. November 1887. — Dr. Otto N. Witt. — Darstellung violetter Azofarbstoffe durch Einwirkung von Dinitrodiazobenzol auf die Mono- und Disulfosäuren des β-Naphtylamins.

Zu einer abgekühlten, mit überschüssigem, kohlensaurem oder essigsaurem Natrium versetzten Auflösung von 23 Thln. einer β-Naphtylaminmonosulfosäure lässt man langsam und unter stetem Umrühren die eiskalte Lösung eines Dinitrodiazobenzolsalzes fliessen, welches unmittelbar vorher aus 18,5 Thln. Dinitroanilins (1, 2, 4 vom Schmelzp. 175 bis 180°) nach bekannten Methoden bereitet wurde. Der Farbstoff scheidet sich sofort in tief blauvioletten Flocken aus und kann durch Filtriren, Abpressen, Umlösen und Aussalzen völlig rein erhalten werden. Er färbt Wolle und Seide aus saurem Bade in tiefvioletten Tönen.

Die verschiedenen Sulfosäuren des β-Naphtylamins liefern bei diesem Verfahren Farbstoffe, welche sich weder in der Nüance noch auch in anderen Eigenschaften wesentlich technisch von einander unterscheiden. Am bequemsten ist die Verwendung der leicht zugänglichen sogenannten Brönner'schen Säure oder der ihr sehr ähnlichen β-Naphtylamin-δ-sulfosäure.

Aus der von der Meister, Lucius und Brüning'schen β-Naphtoldisulfosäure R sich ableitenden, durch Behandlung mit Ammoniak aus ihr erhaltenen β-Naphtylamindisulfosäure entsteht durch Vereinigung mit Dinitrodiazobenzol ebenfalls ein dunkelvioletter Farbstoff, welcher etwas leichter löslich ist, als die aus den genannten Monosulfosäuren erhaltenen.

Patentanspruch: Die Darstellung violetter Azofarbstoffe durch Einwirkung des dem Gottlieb'schen Dinitroanilin ($NH_2.NO_2.NO_2 = 1, 2, 4$) entsprechenden Dinitrodiazobenzols auf die Mono- und Disulfosäuren des β-Naphtylamins.

Zu Band I, Seite 359: D. R.-P. Nr. **44209** vom **27.** September 1887. — Leopold Cassella und Co. — **Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren ätherificirter Oxydiphenylbasen und zur Ueberführung dieser Sulfosäuren in die entsprechenden Basen.**

Die Paraphenolsulfosäure vereinigt sich mit Diazobenzol und Diazotoluol zu Farbstoffen, in welchen die Azogruppe zum Hydroxyl in die Orthostellung getreten ist. Zur Bildung dieser bisher unbekannten Farbstoffe ist das Arbeiten in sehr koncentrirter Lösung erforderlich. Sie besitzen eine grosse Krystallisationsfähigkeit.

Werden die basischen Salze der Oxyazokörper mit Halogenalkylen, ätherschwefelsauren Salzen oder Benzylchlorid behandelt, so erhält man Farbstoffe, in denen der Wasserstoff der OH-Gruppe durch Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl, Amyl, Benzyl ersetzt ist.

Z. B. 30 kg benzolazoparaphenolsulfosaures Natron werden mit 150 kg Alkohol und 4 kg Natronhydrat gelöst und 11 kg Bromäthyl hinzugegeben; nach mehrstündigem Kochen ist die Reaktion beendet.

Die Aether unterscheiden sich von den ursprünglich angewandten Farbstoffen durch bedeutend geringere Löslichkeit besonders in alkalischen Flüssigkeiten und können daher leicht rein erhalten werden.

Werden die Lösungen der ätherificirten Farbstoffe mit Reduktionsmitteln (Zinnchlorür, Zinkstaub und Natronlauge u. s. w.) behandelt, so entstehen durch Umlagerung die Monosulfosäuren der entsprechenden ätherificirten Oxydiphenylbasen.

Beispiel 1. 32,8 kg benzolazoparaphenetolsulfosaures Natron werden in wässeriger Lösung mit einer Lösung von 19 kg Zinnchlorür in 40 kg Salzsäure vermischt.

Nach kurzem Stehen entfärbt sich die Flüssigkeit. Nach dem Entfernen des Zinns mittelst Schwefelwasserstoff oder Zink wird die gebildete Diamidoäthoxydiphenylsulfosäure durch vorsichtiges Neutralisiren mit Soda oder essigsaurem Natron ausgefällt.

Sie wird in farblosen Nadeln erhalten, die in Wasser schwer, in Säure sowohl wie in Alkalien sehr leicht löslich sind. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_5—N{=}N—C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\SO_3H\end{cases} + 2H = NH_2—C_6H_4—C_6H_2\begin{cases}OC_2H_5\\SO_3H\\NH_2\end{cases}.$$

Beispiel 2. 38,1 kg toluolazoamyloxyphenylsulfosaures Natron werden in Wasser vertheilt und mit 8 kg Zinkstaub und Natronlauge so lange erwärmt, bis die gelbe Farbe verschwunden ist. Man säuert alsdann mit Salzsäure an und erhält aus der salzsauren Lösung mit essigsaurem Natron die Diamidoamyloxyphenyltolylsulfosäure als krystallinischen Niederschlag.

Die Monosulfosäure der Aether des Diamidooxydiphenyls und des Diamidooxyphenyltolyls gehen beim Erhitzen mit Wasser quantitativ in die neutralen Sulfate der entsprechenden Diamine über. Die Reaktion verläuft nach der allgemeinen Gleichung:

$$NH_2C_6H_4—C_6H_2\begin{cases}OR\\NH_2\\SO_3H\end{cases} + H_2O = NH_2.C_6H_4—C_6H_3\begin{cases}OR\\NH_2\end{cases} + H_2SO_4.$$

Z. B. 30,8 kg Aethoxybenzidinmonosulfosäure werden mit 100 kg Wasser sechs Stunden auf ca. 170° in geschlossenem Gefässe erhitzt. Der Autoklaveninhalt ist alsdann in einen Brei weisser Krystalle des schwefelsauren Diamidoäthoxydiphenyls verwandelt. Mit Soda lässt sich daraus die in kaltem Wasser unlösliche, freie Base abscheiden. In analoger Weise werden die homologen Aether des Diamidooxydiphenyls und die Aether des Diamidooxyphenyltolyls erhalten.

Diese Basen lassen sich ebenso wie ihre Sulfosäuren leicht in Tetrazoverbindungen überführen, welche sich mit Aminen, Phenolen, deren Sulfo- und Karbonsäuren zu werthvollen Farbstoffen vereinigen.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung der Monosulfosäuren ätherificirter Oxydiphenylbasen durch Reduktion der Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl-, Benzyläther der Benzolazoparaphenolsulfosäure und der Toluolazoparaphenolsulfosäure.

2. Verfahren zur Darstellung der Aether des Diamidooxydiphenyls und des Diamidooxyphenyltolyls durch Erhitzen der nach 1. erhaltenen Sulfosäuren mit Wasser über 100°.

Zu Band I, Seite 749: D. R.-P. Nr. 44238 vom 4. August 1887. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning. — Verfahren zur Darstellung von mono- und disubstituirten Dialkylamidobenzoësäureamiden.

Die mono- und disubstituirten Dialkylamidobenzoësäureamide können durch Einwirkung primärer und sekundärer Amine auf die Chloride der betreffenden Säuren erhalten werden. Die monosubstituirten entstehen zum Theil auch durch Zusammenschmelzen eines primären Amins mit der Dialkylamidobenzoësäure, die disubstituirten auch durch Einwirkung sogenannter Harnstoffchloride der sekundären auf tertiäre Basen in Gegenwart von Chlorzink.

Die betreffenden Körper sollen zur Darstellung von Farbstoffen und tetraalkylirten Diamidobenzophenonen Verwendung finden. Bis jetzt haben uns für diese Zwecke die Amide der Diäthyl- und Dimethylamidobenzoësäure werthvolle Resultate ergeben.

Die Säurechloride, welche für die Darstellung obiger Amide nöthig sind, können entweder durch Einwirkung von Chlorphosphor oder Oxychlorphosphor auf die Dimethyl- oder Diäthylamidobenzoësäure oder einfacher durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Dimethyl- oder Diäthylanilin gewonnen werden. Im letzteren Falle werden die tertiären Basen in einem mit Rührwerk versehenen Kessel bis zu ca. $\frac{1}{6}$ ihres Gewichtes unter Abkühlung mit Chlorkohlenoxyd gesättigt und hierauf so lange bei gewöhnlicher Temperatur (ca. 20°) digerirt, bis aller Geruch nach Chlorkohlenoxyd verschwunden ist. Die Schmelzen enthalten dann, wie sich aus folgendem Verhalten ergiebt, die Chloride der betreffenden Säuren.

Schüttelt man z. B. die aus Dimethylanilin und Chlorkohlenoxyd gewonnene Schmelze mit Wasser, versetzt mit Alkali und treibt mit Wasserdampf das überschüssige Dimethylanilin ab, so bleibt, wenn die Operation gut geleitet war, eine beinahe vollständig klare, alkalische Flüssigkeit zurück, welche, mit Essigsäure versetzt, in reichlicher Menge einen weissen Körper vom Schmelzpunkt 235°, nämlich die Paradimethyldiamidobenzoësäure, abscheidet.

Für die weitere Verarbeitung braucht das Säurechlorid nicht isolirt zu werden, sondern es wird in Vermischung mit den anderen Bestandtheilen der Schmelze, nämlich salzsaurem Dimethylanilin und freiem Dimethylanilin direkt zur weiteren Reaktion verwendet, ohne dass deren Verlauf durch diese Beimengung gestört würde, bezw. weniger vollständig sich vollzöge.

Wie alle Säurechloride reagiren nämlich auch die der Dialkylamidobenzoësäuren leicht, d. h. ohne weitere Hülfsmittel auf primäre und sekundäre Basen, während sie mit tertiären Basen nur schwierig, d. h. nur bei erhöhter Temperatur oder nur in Gegenwart von Kondensationsmitteln Verbindungen eingehen. Aus diesem Grunde ist in der vorliegenden Schmelze, wo Säurechlorid neben tertiärer Base vorhanden ist, unter gewöhnlichen Umständen ein nennenswerthes Fortschreiten der Reaktion (im Sinne einer Ketonbildung) nicht zu befürchten; wenn vorsichtig gearbeitet wird, wird überhaupt eine solche gänzlich vermieden.

Anders, wenn ein primäres oder sekundäres Amin zu der Schmelze gegeben wird. In diesem Falle tritt eine Reaktion sofort unter Erwärmung ein, und wenn eine dem gebildeten Säurechlorid äquivalente Menge eines solchen Amins zugegen ist, so wird sofort alles Chlorid von jenem zur Bildung eines Säureamids in Anspruch genommen. Sobald bei diesem Vorgange die Masse einen gleichmässigen Fluss bekommen hat, wozu in einzelnen Fällen noch fünf bis zehn Minuten langes Erhitzen auf 60 bis 80° nöthig ist, kann die Reaktion als beendet angesehen werden, und eine Aufarbeitung der Schmelze ergiebt dann meistens eine Ausbeute von 85 bis 90 Proc. der Theorie an dem betreffenden Amide. Die Aufarbeitung der Schmelze kann auf zweierlei Weise erfolgen:

1. Der Kesselinhalt wird mit so viel verdünnter Salzsäure (1:1) verrührt, bis alles überschüssige Dimethylanilin oder Diäthylanilin gelöst ist, dann mit der 15fachen Menge Wasser verdünnt und filtrirt; das Filtrat enthält das Dimethyl- oder Diäthylanilin, der Rückstand besteht aus dem neu gebildeten Körper, derselbe wird gewaschen und getrocknet.

2. Der Kesselinhalt kommt in einen Abtreiber, wird da mit Natronlauge alkalisch gemacht und durch Einblasen von Dampf die überschüssige, tertiäre Base abgetrieben. Der zurückbleibende neue Körper wird mit verdünnter Salzsäure (1 Thl. Säure, 2 Thle. Wasser) heiss gelöst, filtrirt, das Filtrat stark verdünnt und der Körper durch Natronlauge wieder gefällt. Man lässt in diesem Falle vortheilhaft die Flüssigkeit schwach sauer, wobei der Körper vollständig gefällt wird, die Unreinigkeiten aber gelöst bleiben.

A. Monosubstituirte Dimethyl- und Diäthylamidobenzoësäureamide.

1. Dimethylamidobenzoanilid:

120 kg . . . . Dimethylanilin und
25 „ . . . . Chlorkohlenoxyd werden mit
23 „ . . . . Anilin

versetzt und nach der oben gegebenen Vorschrift verarbeitet.

Der Körper krystallisirt aus Benzol in weissen Nadeln, die bei 184° schmelzen.

2. Dimethylamidobenzo-o-toluidid:

120 kg . . . . Dimethylanilin und
25 „ . . . . Chlorkohlenoxyd werden mit
27 „ . . . . o-Toluidin

versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, die bei 135° schmelzen.

3. Dimethylamidobenzo-p-toluidid:

120 kg	Dimethylanilin und
25 „	Chlorkohlenoxyd werden mit
27 „	p-Toluidin

versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 168°.

4. Dimethylamidobenzo-m-xylidid:

120 kg	Dimethylanilin und
25 „	Chlorkohlenoxyd werden mit
30 „	m-Xylidin

versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, die bei 161° schmelzen.

5. Dimethylamidobenzo-p-dimethylphenylendiamin:

120 kg	Dimethylanilin und
25 „	Chlorkohlenoxyd werden mit
34 „	p-Dimethylphenylendiamin

versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in schmutzigweissen Nadeln, die bei 228° schmelzen.

6. Dimethylamidobenzo-m-phenylendiamin:

120 kg	Dimethylanilin und
25 „	Chlorkohlenoxyd werden mit
14 „	m-Phenylendiamin

versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 252°.

7. Dimethylamidobenzobenzidin:

120 kg	Dimethylanilin und
25 „	Chlorkohlenoxyd werden mit
23 „	Benzidin

versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Der Körper ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich; er wird durch Auskochen mit Alkohol gereinigt, Schmelzpunkt 230°.

8. Dimethylamidobenzo-α-naphtylamin:

120 kg	Dimethylanilin und
25 „	Chlorkohlenoxyd werden mit
36 „	α-Naphtylamin

versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Der Körper wird durch Auskochen mit Alkohol gereinigt, er schmilzt bei 181°.

9. Dimethylamidobenzo-β-naphtylamin:

120 kg	Dimethylanilin und
25 „	Chlorkohlenoxyd werden mit
36 „	β-Naphtylamin

versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Der Körper krystallisirt aus Benzol in weissen Nadeln und schmilzt bei 171°.

10. Diäthylamidobenzoanilid:

120 kg . . . . Diäthylanilin und
25 „ . . . . Chlorkohlenoxyd werden mit
23 „ . . . . Anilin

versetzt und ebenfalls nach der obigen für Dimethylanilin beobachteten Vorschrift verarbeitet. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in schmutzigweissen Nadeln und schmilzt bei 127 bis 128°.

11. Diäthylamidobenzo-o-toluidid:

120 kg . . . . Diäthylanilin und
25 „ . . . . Chlorkohlenoxyd werden mit
27 „ . . . . o-Toluidin

versetzt und nach der obigen Vorschrift verarbeitet. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in schmutzigweissen Nadeln und schmilzt bei 164 bis 165°.

12. Diäthylamidobenzo-p-toluidid:

120 kg . . . . Diäthylanilin und
25 „ . . . . Chlorkohlenoxyd werden mit
27 „ . . . . p-Toluidin

versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in gelblichweissen Nadeln, die bei 180° schmelzen.

13. Diäthylamidobenzo-α-naphtylamin:

120 kg . . . . Diäthylanilin und
25 „ . . . . Chlorkohlenoxyd werden mit
36 „ . . . . α-Naphtylamin

versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in gelblichweissen Nadeln, die bei 145 bis 146° schmelzen.

14. Diäthylamidobenzo-β-naphtylamin:

120 kg . . . . Diäthylanilin und
25 „ . . . . Chlorkohlenoxyd werden mit
36 „ . . . . β-Naphtylamin

versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in gelblichweissen Nadeln, die bei 149° schmelzen.

Von den im Vorhergehenden beschriebenen Körpern lösen sich die Dimethylverbindungen alle sehr schwer, die Diäthylverbindungen verhältnissmässig leichter in Alkohol.

B. Disubstituirte Dimethyl- und Diäthylamidobenzoësäureamide.

1. Dimethylamidobenzomethylanilin:

120 kg . . . . Dimethylanilin und
25 „ . . . . Chlorkohlenoxyd werden mit
26 „ . . . . Monomethylanilin

versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Der Körper wird als weisser, krystallinischer Niederschlag erhalten. Aus Alkohol krystallisirt derselbe in grossen Krystallen vom Schmelzpunkt 150 bis 151°.

2. Dimethylamidobenzoäthylanilin:

120 kg . . . . Dimethylanilin und
25 „ . . . . Chlorkohlenoxyd werden mit
30 „ . . . . Monoäthylanilin

versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 104 bis 105°.

3. Dimethylamidobenzodiphenylamin:

120 kg	Dimethylanilin und
25 „	Chlorkohlenoxyd werden mit
42 „	Diphenylamin

versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 178°.

4. Dimethylamidobenzo-α-phenylnaphtylamin:

120 kg	Dimethylanilin und
25 „	Chlorkohlenoxyd werden mit
55 „	Phenylnaphtylamin

versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Der Körper fällt aus seiner alkoholischen Lösung als Krystallpulver aus und zeigt den Schmelzpunkt 168°.

5. Dimethylamidobenzo-β-phenylnaphtylamin:

120 kg	Dimethylanilin und
25 „	Chlorkohlenoxyd werden mit
55 „	β-Phenylnaphtylamin

versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Der Körper wird aus Alkohol in feinen, gelblichweissen Krystallen erhalten, die bei 202° schmelzen.

6. Diäthylamidobenzomethylanilin:

120 kg	Diäthylanilin und
25 „	Chlorkohlenoxyd werden mit
26 „	Monomethylanilin

versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Der Körper wird beim Ausfällen als Harz erhalten, das nach einigem Stehen krystallinisch erstarrt. Aus Alkohol krystallisirt er in gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 88 bis 89°.

7. Diäthylamidobenzoäthylanilin:

120 kg	Diäthylanilin und
25 „	Chlorkohlenoxyd werden mit
30 „	Monoäthylanilin

versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Der Körper krystallisirt schwierig aus Alkohol, leicht aber aus Naphta in schönen grünweissen Krystallen vom Schmelzpunkt 66 bis 67°.

8. Diäthylamidobenzodiphenylamin:

120 kg	Diäthylanilin und
25 „	Chlorkohlenoxyd werden mit
42 „	Diphenylamin

versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in grossen, gelblichweissen Krystallen, die bei 148 bis 149° schmelzen.

Auch von den disubstituirten Amiden sind die Dimethylverbindungen in Alkohol schwerer löslich als die Diäthylverbindungen. Von den beiden anderen Darstellungsweisen für substituirte Dialkylamidobenzamide hat bis jetzt nur die mittelst der Harnstoffchloride sekundärer Basen technisches Interesse.

Dimethylamidobenzomethylanilin. Eine Mischung von

50 kg . . . . Dimethylanilin,
35 „ . . . . Harnstoffchlorid des Monomethylanilins und
20 „ . . . . Chlorzink

wird vorsichtig, d. h. nicht zu rasch, auf dem Wasserbade erhitzt. Die Reaktion stellt sich unter leichtem Aufschäumen der Masse ein; nach ein- bis zweistündigem Erhitzen ist die Umwandlung beendet.

Die nunmehr dunkel gefärbte, zähflüssige Schmelze wird mit so viel verdünnter Salzsäure (1 : 1) verrührt, dass kein Geruch nach Dimethylanilin mehr bemerkbar ist; hierauf wird mit dem zehnfachen Volumen Wasser verdünnt und filtrirt. Der Rückstand enthält den neu gebildeten Körper und etwa noch unverändertes Harnstoffchlorid; durch Ausziehen mit verdünnter Salzsäure wird das Amid von letzterem getrennt. Dasselbe ist identisch mit dem bei 150 bis 151° schmelzenden Dimethylamidobenzomethylanilin.

Patentanspruch: 1. Verfahren zur Darstellung von

Dimethylamidobenzoanilid,
Dimethylamidobenzo-o-toluidid,
„ -p-toluidid,
„ -m-xylidid,
„ -p-dimethylphenylendiamin,
„ -m-phenylendiamin,
Dimethylamidobenzobenzidin,
Dimethylamidobenzo-α-naphtylamin,
„ -β-naphtylamin,
Diäthylamidobenzoanilid,
Diäthylamidobenzo-o-toluidid,
Diäthylamidobenzo-p-toluidid,
„ -α-naphtylamin,
„ -β-naphtylamin,
Dimethylamidobenzomethylanilin,
Dimethylamidobenzoäthylanilin,
Dimethylamidobenzodiphenylamin,
Dimethylamidobenzo-α-phenylnaphtylamin,
„ -β-phenylnaphtylamin,
Diäthylamidobenzomethylanilin,
Diäthylamidobenzoäthylanilin,
Diäthylamidobenzodiphenylamin,

darin bestehend, dass man die entsprechenden primären oder sekundären Amine einwirken lässt a) auf die Chloride der Dimethylamido- oder Diäthylamidobenzoësäure, welche durch Einwirkung von Chlorphosphor oder Oxychlorphosphor auf Dimethyl- oder Diäthylamidobenzoësäure gebildet werden, oder b) auf das Reaktionsprodukt der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf die tertiären Basen Dimethyl- und Diäthylanilin.

2. Verfahren zur Darstellung von Dimethylamidobenzomethylanilin, darin bestehend, dass man das Harnstoffchlorid des Monomethylanilins einwirken lässt auf Dimethylanilin in Gegenwart von Chlorzink oder dessen Ersatzmittel.

Zu Band II, Seite 312: D. R.-P. Nr. 44248 vom 7. Januar 1888. — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. — Verfahren zur Trennung der sogenannten β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure von der sogenannten β-Naphtylamin-β-monosulfosäure.

Das Verfahren gründet sich auf die Thatsache, dass die Kupfersalze der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure und der β-Naphtylamin-β-monosulfosäure eine sehr verschiedene Löslichkeit in Wasser besitzen. Während das β-naphtylamin-β-monosulfosaure Kupfer musiv goldglänzende Krystalle bildet,

welche in kaltem Wasser kaum, in heissem wenig löslich sind, wird das Kupfersalz der β-Naphtylamin-δ-sulfosäure selbst von kaltem Wasser mit Leichtigkeit in Lösung gehalten.

Hierdurch ergiebt sich die Trennung der beiden Säuren von selbst. Man kann z. B. in der Weise verfahren, dass man 20 kg des Natronsalzes eines Gemisches der beiden Säuren in 300 Liter kochendem Wasser auflöst und diese Lösung mit einer Auflösung von 10 kg Kupfervitriol in 30 Liter Wasser versetzt. Man lässt hierauf das Gemisch etwas erkalten und filtrirt dann das ausgeschiedene Kupfersalz der β-Naphtylamin-β-monosulfosäure ab. Aus der Lösung kann die β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure auf Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure abgeschieden werden; oder man setzt das Kupfersalz der δ-Säure mit Soda in das Natronsalz um. Um die δ-Säure in chemisch reinem Zustande zu erhalten, empfiehlt es sich, die aus dem Kupfersalz abgeschiedene Säure noch einmal in das Barytsalz überzuführen, und letzteres durch Umkrystallisiren zu reinigen.

Eine Vereinfachung des Verfahrens besteht darin, dass man nicht die ganze Menge der β-Naphtylaminmonosulfosäuren in die Kupfersalze überführt, sondern nur die β-Säure, und daher so lange Kupfervitriollösung zusetzt, als noch ein Niederschlag von β-naphtylamin-β-monosulfosaurem Kupfer erfolgt.

Selbstverständlich kann in dem obigen Verfahren der Kupfervitriol auch durch andere in Wasser lösliche Kupfersalze ersetzt werden, ferner kann statt des oben angegebenen Barytsalzes auch ein anderes gut krystallisirendes Salz der δ-Säure zur Anwendung kommen.

Patentanspruch: Verfahren zur Trennung der sogenannten β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure von der sogenannten β-Naphtylamin-β-monosulfosäure unter Benutzung der verschiedenen Löslichkeit der Kupfersalze dieser Säuren in Wasser.

Zu Band II, Seite 312: D. R.-P. Nr. 44249 vom 12. Januar 1888; Zusatz zum Patent Nr. 44248. — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. — Neuerung in dem Verfahren zur Trennung der sogenannten β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure von der sogenannten β-Naphtylamin-β-monosulfosäure.

Bei der weiteren Verfolgung unserer Versuche über die Trennung der sogenannten β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure von der sogenannten β-Naphtylamin-β-monosulfosäure haben wir gefunden, dass nicht allein die verschiedene Löslichkeit der Kupfersalze, sondern auch die verschiedene Löslichkeit der Bleisalze eine Trennung der beiden Säuren ermöglicht.

Während das Bleisalz der β-Naphtylamin-β-monosulfosäure bei dem Zusatz von essigsaurem oder salpetersaurem Blei zu einer Lösung des Natronsalzes der β-Naphtylamin-β-monosulfosäure sofort sich abscheidet, wird das Bleisalz der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure sogar von kaltem Wasser lange Zeit in Lösung gehalten.

Bei der Trennung der beiden Säuren kann man demnach z. B. in der folgenden Weise verfahren, dass man 20 kg des Natronsalzes eines Gemisches der beiden Säuren in 300 Liter kochendem Wasser auflöst und diese Lösung mit einer Auflösung von 13 kg salpetersaurem oder essigsaurem Blei in

30 Liter Wasser versetzt. Man lässt hierauf erkalten und filtrirt dann das ausgeschiedene Bleisalz der β-Naphtylamin-β-monosulfosäure ab.

Aus der Lösung kann die β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure auf Zusatz von Salpetersäure abgeschieden werden, oder man setzt das Bleisalz der δ-Säure mit Soda in das Natronsalz um.

Bei dieser Trennung kann man das Verfahren in der Weise vereinfachen, dass man nur so viel Bleinitrat oder Bleiacetat zusetzt, als noch sofort oder nach kurzer Zeit ein Niederschlag von β-naphtylamin-β-monosulfosaurem Blei entsteht. Die von dem letzteren abfiltrirte Lösung enthält sodann das Natronsalz der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure.

Patentanspruch: Verfahren zur Trennung der sogenannten β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure von der sogenannten β-Naphtylamin-β-monosulfosäure, darin bestehend, dass man die im Hauptpatent Nr. 44 248 benutzten Kupfersalze durch die Bleisalze ersetzt.

Zu Band II, Seite 256: D. R.-P. Nr. 44 269 vom 28. August 1887. — Alcide François Poirrier und Daniel Auguste Rosenstiehl. — Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Dinitrobenzil als Ausgangsprodukt.

Den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet die Darstellung von Azofarbstoffen durch Reduktion des Dinitrobenzils in alkalischer Flüssigkeit und durch Kombination des Polyazoderivats des Dinitrobenzils mit Metaphenylendiamin, Diphenylamin, α-Naphtylamin, Naphthionsäure, β-Naphtol-α-disulfosäure und α-Naphtol-α-monosulfosäure.

I. Darstellung des Reduktionsproduktes des Dinitrobenzils in alkalischer Flüssigkeit und Darstellung des Polyazoderivates. Dinitrobenzil ist die Verbindung, welche man erhält, wenn man das durch Oxydation des Benzoïns gewonnene Benzil nitrirt. Die Darstellung des Nitroderivats geschieht nach den Angaben von Zagumenny (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1872, S. 1100).

Die Darstellung des Dinitrobenzils wird noch vereinfacht, indem man Benzoïn direkt nach denselben Angaben nitrirt, insofern alsdann die Oxydation und die Nitrirung gleichzeitig vor sich gehen.

Die Reduktion des Dinitrodibenzils geschieht in folgender Weise:

5 kg Dinitrodibenzil werden mit 50 Liter Wasser und 23 kg Natronlauge von 36° B. gemischt. Alsdann wird das Gemisch zum Kochen erhitzt und langsam in kleinen Portionen 10 kg Zinkstaub eingeführt, worauf die Flüssigkeit sich vollständig entfärbt. Hierauf giesst man dieselbe in 65 kg Salzsäure von 20° B. und lässt 20 bis 30 Minuten kochen.

Sodann neutralisirt man das Ganze mit 22,6 kg kohlensaurem Natron und filtrirt. Der Niederschlag von Zinkkarbonat wird mehrere Male mit kochendem Wasser ausgewaschen. Die Flüssigkeiten werden zusammengegossen und können, nachdem sie concentrirt sind, zur Darstellung des Polyazoderivates dienen.

Es ist nicht gelungen, diese Reduktionsprodukte zu isoliren. Die Flüssigkeiten enthalten nach der Reduktion Amidoderivate, welche direkt zur Darstellung von Farbstoffen verwendet werden können.

Um das Polyazoderivat darzustellen, nimmt man von der Lösung des Reduktionsproduktes eine Menge, welche 12,1 kg des Amidoderivates entspricht. Man setzt derselben 22 kg Salzsäure von 20° B. hinzu, kühlt mit Eis ab und lässt 26 kg einer Lösung von salpetrigsaurem Natron von 33 Proc. hineinfliessen; man rührt dann während einiger Augenblicke um und lässt zwei bis drei Stunden reagiren.

II. Darstellung der Farbstoffe. 1. Mit α-Naphtol-α-monosulfosäure. Die das Polyazoderivat enthaltende Flüssigkeit wird mit 22,5 kg α-naphtol-α-monosulfosauren Natrons vermischt und mit Natriumkarbonat alkalisch gemacht. Man lässt die Flüssigkeit während einiger Zeit ruhig stehen und fällt hierauf durch Kochsalz. Man erhält auf diese Art einen rothen, in Wasser leicht löslichen Farbstoff.

2. Mit Metaphenylendiamin. Die das Polyazoderivat enthaltende Flüssigkeit wird mit einer Lösung von 10,8 kg Metaphenylendiamin in 1000 Liter Wasser versetzt und dem Gemisch eine hinreichende Menge Natriumkarbonat zugefügt, damit die Lösung nach Vollendung der Reaktion schwach alkalisch bleibt. Man fällt durch Kochsalz. Der erhaltene Farbstoff färbt rothbraun.

Ersetzt man die α-Naphtol-α-monosulfosäure oder das Metaphenylendiamin durch die äquivalente Menge eines der folgenden Körper, so gewinnt man analoge Farbstoffe. Diphenylamin giebt einen orangegelben, in Wasser sehr leicht löslichen Farbstoff. α-Naphtylamin giebt einen rothvioletten, sehr leicht löslichen Farbstoff. Naphthionsäure giebt einen braunen, löslichen Farbstoff. β-Naphtol-α-disulfosäure giebt einen violetten, in Wasser sehr leicht löslichen Farbstoff.

Die in der Beschreibung genannten Farbstoffe besitzen die Eigenschaft, Baumwolle im alkalischen Bade, Wolle und Seide im neutralen, alkalischen oder sauren Bade zu färben und mit den verschiedenen, in der Färberei allgemein gebräuchlichen Beizen oder Salzen lebhafter zu werden.

Die Verhältnisszahlen oder angegebenen Reagentien können verändert werden, und das anzuwendende, reducirende Agens kann ein anderes sein, denn die Erfahrung hat gelehrt, dass das Zink durch die äquivalente Menge arseniger Säure oder Zinnoxydul etc. ersetzt werden kann.

Patentanspruch: Das Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, bestehend in der Kombination des Polyazoderivates des durch Reduktion des Dinitrobenzils in alkalischer Flüssigkeit erhaltenen Produktes mit Metaphenylendiamin, Diphenylamin, α-Naphtylamin, Naphthionsäure, β-Naphtol-α-disulfosäure und α-Naphtol-α-monosulfosäure.

Zu Band II, Seite 256: D. R.-P. Nr. 44554 vom 6. September 1887; Zusatz zu dem Patent Nr. 44045. — Alcide François Poirrier und Auguste Rosenstiehl. — Verfahren zur Darstellung von Azoxyprodukten aus Nitrotoluidin und Nitroxylidin und von Farbstoffen aus denselben.

In dem Hauptpatente haben wir ein Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Metanitranilin, bezw. aus dem bei 107° C. schmelzenden Nitrotoluidin beschrieben.

Den Gegenstand des vorliegenden Zusatzpatentes bildet die Anwendung desselben Verfahrens auf die Darstellung von Azofarbstoffen aus dem im

reinen Zustande bei 78° schmelzenden Nitrotoluidin, bezw. aus dem im reinen Zustande bei 123° schmelzenden Nitroxylidin.

Welcher von diesen beiden Körpern als Rohstoff auch angewendet wird, immer besteht das Verfahren darin, das nitrirte Amin in alkalischer Flüssigkeit zu reduciren, das Reduktionsprodukt der Wirkung der salpetrigen Säure zu unterwerfen und das so erhaltene Polyazoderivat mit gewissen Stoffen, wie z. B. den Phenolen, den Oxyphenolen, den Naphtolen, den Oxynaphtolen, den primären, sekundären und tertiären Aminen, den Diaminen, sowie den Alkyl-, Sulfo- und Karboxylderivaten aller dieser Körper, zu kombiniren.

I. Darstellung von Farbstoffen aus dem bei 78° schmelzenden Nitrotoluidin. a) Darstellung des Reduktionsproduktes des Nitrotoluidins und des Polyazoderivates. Man trägt in 300 Liter Wasser 15,2 kg Nitrotoluidin ein, lässt aufkochen und setzt nach und nach 15 kg Zinkstaub von 88 Proc. und 100 kg Aetznatronlauge vom spec. Gew. 1,36 hinzu. Der Zinkstaub und die Lauge werden im Zeitraum von einer Stunde in zwei Portionen zugegeben. Man erhitzt während 8 bis 10 Stunden, lässt abkühlen und filtrirt. Der Niederschlag bildet das Reduktionsprodukt, welches durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt wird.

Man nimmt 12 kg dieses Produktes und löst dieselben in 25 kg Salzsäure von 20° B. und 600 Liter Wasser. Alsdann setzt man der Lösung nach und nach und unter Abkühlen eine Lösung von 6,9 kg Natriumnitrit in 20 Liter Wasser hinzu.

b) Darstellung der Farbstoffe. Wir geben als Beispiel die Darstellung des Farbstoffes, welcher mit α-Naphtol-α-monosulfosäure erhalten wird.

Die das Polyazoderivat enthaltende, von den 12 kg des Reduktionsproduktes herrührende Flüssigkeit wird mit 22,5 kg α-naphtol-α-monosulfosaurem Natron und 10 kg Natriumkarbonat, in 2000 Liter Wasser gelöst, vermischt. Man lässt einige Stunden stehen und fällt durch Kochsalz.

Man erhält auf diese Art einen rothen, in Wasser löslichen Farbstoff.

Ersetzt man die α-Naphtol-α-monosulfosäure durch die äquivalenten Mengen der folgenden Körper, so erhält man analoge Farbstoffe.

Die β-Naphtol-α-disulfosäure giebt einen lebhaft rothen Farbstoff, welcher in Wasser löslich ist und leicht durch Kochsalz gefällt wird.

Die β-Naphtol-β-monosulfosäure giebt einen orangen, leicht löslichen Farbstoff; Resorcin einen gelben, wenig löslichen Farbstoff; Metaphenylendiamin einen gelbbraunen, wenig löslichen Farbstoff; β-Naphtylaminsulfosäure einen orangen, hinreichend löslichen, durch Kochsalz leicht zu fällenden Farbstoff; α-Oxynaphtoësäure einen braunen, hinreichend löslichen Farbstoff; α-Naphtylamin einen rothbraunen Farbstoff.

II. Darstellung von Farbstoffen aus dem bei 123° schmelzenden Nitroxylidin. a) Darstellung des Reduktionsproduktes des Nitroxylidins und des Polyazoderivates. Einer kochenden Lösung von 16,6 kg Nitroxylidin in ungefähr 1300 Liter Wasser und 144 kg Aetznatronlauge von 36° B. setzt man nach und nach 19 kg Zinkstaub hinzu. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, welchen man durch Krystallisation aus Alkohol reinigt.

13,5 kg dieses Reduktionsproduktes werden in 25 kg Salzsäure und 600 Liter Wasser gelöst. Man kühlt die Lösung ab und giesst in dieselbe nach und nach eine Lösung von 6,9 kg Natriumnitrit in 20 Liter Wasser hinein.

b) Darstellung der Farbstoffe. Wir geben abermals als Beispiel die Darstellung des Farbstoffes, welcher aus α-Naphtol-α-monosulfosäure gewonnen wird.

Die das Polyazoderivat enthaltende Flüssigkeit wird in eine Lösung von 22,5 kg α-naphtol-α-monosulfosaurem Natron und 10 kg Natriumkarbonat in 2000 Liter Wasser hineinfliessen gelassen. Nach einigen Stunden Ruhe ist der Farbstoff gebildet. Man fällt ihn leicht durch Kochsalz; er färbt roth.

Wenn man die 22,5 kg α-Naphtolmonosulfosäure durch die äquivalente Menge eines der folgenden Körper ersetzt, so erhält man auf dieselbe Art Farbstoffe, welche die folgenden Eigenschaften haben:

β-Naphtol-β-monosulfosäure: oranger Farbstoff, leicht löslich und durch Kochsalz leicht fällbar.

β-Naphtol-α-disulfosäure: lebhaft rother Farbstoff, leicht löslich und durch Kochsalz leicht zu fällen. Resorcin: gelber Farbstoff, wenig löslich.

α-Naphtylamin: brauner Farbstoff, sehr wenig löslich.

Die sämmtlichen, in der Beschreibung genannten Farbstoffe besitzen die Eigenschaft, Baumwolle im alkalischen Bade, Wolle und Seide im neutralen, alkalischen oder sauren Bade zu färben, und mit den verschiedenen, in der Färberei allgemein gebräuchlichen Beizen oder Salzen lebhafter zu werden.

Die Verhältnisszahlen der angegebenen Reagentien können verändert werden.

Patentansprüche: 1. Die Anwendung des im Anspruch 1 des Hauptpatentes Nr. 44045 geschützten Verfahrens auf die Darstellung der Azoxyderivate des bei 78° schmelzenden Nitrotoluidins und des bei 123° schmelzenden Nitroxylidins in alkalischer Flüssigkeit.

2. Die Anwendung der nach Anspruch 1 erhaltenen Azoxyverbindungen zur Dartellung von Azofarbstoffen, indem man a) das Azoxytoluidin mit β-Naphtol-β-monosulfosäure, β-Naphtol-α-disulfosäure, α-Naphtol-α-monosulfosäure, Resorcin, Metaphenylendiamin, β-Naphtylaminmonosulfosäure, α-Oxynaphtoësäure oder α-Naphtylamin kombinirt. b) Das Azoxyxylidin mit β-Naphtol-β-monosulfosäure, β-Naphtol-α-disulfosäure, α-Naphtol-α-monosulfosäure, Resorcin oder α-Naphtylamin kombinirt.

Zu Band II, Seite 1060: D. R.-P. Nr. 44770 vom 1. November 1887; 1. Zusatz zum Patent Nr. 44209. — Leopold Cassella und Co. — Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Oxydiphenylbasen.

Wird dem Verfahren des Hauptpatents der Farbstoff zu Grunde gelegt, welcher aus α-Diazonaphtalin und Paraphenolsulfosäure entsteht, so erhält man in analoger Weise Derivate des Diamidooxyphenylnaphtyls. Z. B. 37,8 kg naphtalinazophenetolsulfosaures Natron werden in Wasser gelöst und mit einer Lösung von 19 kg Zinnchlorür in überschüssiger Natronlauge vermischt. Nach vollendeter Reduktion wird angesäuert und nach dem Entfernen des Zinns die in neutralen Flüssigkeiten sehr schwer lösliche Diamidoäthoxyphenylnaphtylsulfosäure ausgefällt.

Die Benzolazoparaphenolsulfosäure und die Toluolazoparaphenolsulfosäure liefern bei gemässigter Einwirkung von Reduktionsmitteln in glatter Weise die Diamidooxydiphenylsulfosäure, bezw. die Diamidooxyphenyltolyl-

sulfosäure; diese gehen beim Erhitzen mit Wasser in die entsprechenden Basen über.

Beispiel I. 30 kg benzolazophenolsulfosaures Natron werden in Wasser gelöst und zu der kalt gehaltenen Lösung allmählich eine saure Lösung von 19 kg Zinnchlorür zugegeben. Man lässt unter öfterem Rühren so lange stehen, bis kein unangegriffener Farbstoff mehr vorhanden ist, entfernt das Zinn durch Schwefelwasserstoff und dampft die filtrirte Lösung stark ein. Aus der koncentrirten Lösung scheidet sich das salzsaure Salz der Diamidooxydiphenylsulfosäure in Krystallen aus. Dasselbe wird in einem geschlossenen Gefässe acht Stunden auf 170° erhitzt. Es bildet sich das schwer lösliche Sulfat des Diamidooxydiphenyls.

Beispiel II. 31,4 kg toluolazophenolsulfosaures Natron werden wie vorstehend reducirt; das Zinn mit Zink entfernt. Durch essigsaures Natron wird die schwer lösliche Diamidooxyphenyltolylsulfosäure abgeschieden. Diese wird mit Wasser unter Druck erhitzt, wobei quantitativ das Sulfat des Diamidooxyphenyltolyls entsteht.

Patentansprüche: 1. Verwendung der Naphtalinazophenolsulfosäure an Stelle der Benzolazophenolsulfosäure in dem im Hauptpatente beschriebenen Verfahren.

2. Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren des Diamidooxydiphenyls und des Diamidooxyphenyltolyls durch Reduktion der Benzol- bezw. Toluolazophenolsulfosäure.

3. Verfahren zur Darstellung des Diamidooxydiphenyls und des Diamidooxyphenyltolyls durch Erhitzen der nach 2. erhaltenen Sulfosäuren mit Wasser über 100°.

Zu Band II, Seite 328: D. R.-P. Nr. 44775 vom 21. December 1887; 3. Zusatz zum Patent Nr. 38802. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Baeyer und Co. — Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe aus den Diamidodiphenoläthern mit der Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 40571.

Durch die D. R.-P. Nr. 38802 und 40247 sind uns eine grosse Anzahl blauer, direkt färbender Farbstoffe geschützt, welche durch die Einwirkung von Tetrazodiphenoläther auf Naphtolsulfosäuren entstehen.

Zur Zeit der Entnahme dieser Patente war nun ausser der β-Naphtol-δ-monosulfosäure, deren Farbstoffe mit Dianisidin den Gegenstand des 2. Zusatzes zum D. R.-P. Nr. 38802 bilden, die in dem Patente Nr. 40571 beschriebene α-Naphtoldisulfosäure S noch nicht bekannt. Auch diese Säure lässt sich, wie sich gezeigt hat, mit Dianisidin zu blauen Azofarbstoffen kombiniren. Die Darstellung derselben geschieht in folgender Weise.

I. 31,7 kg salzsaurer Diamidodiphenolmethyläther werden in 1000 Liter Wasser gelöst, mit 36 kg Salzsäure von 21° B. versetzt und durch Einfliessenlassen einer Lösung von 14 kg Natriumnitrit in 100 Liter Wasser in die Tetrazoverbindung verwandelt. Letztere lässt man sodann in eine Sodalösung von 75 kg des Natronsalzes der nach dem Patent Nr. 40571 dargestellten Naphtoldisulfosäure S in 1000 Liter Wasser einfliessen, so dass die Lösung bis zum Schlusse alkalisch bleibt. Man erhält so einen Farbstoff,

welcher Wolle im neutralen Bade, Baumwolle im alkalischen Bade schön grünlichblau färbt. Der Farbstoff wird abfiltrirt und getrocknet.

II. Lässt man in Beispiel I. an Stelle von 75 kg des Natronsalzes der Naphtoldisulfosäure S nur die Hälfte einwirken, so dass auf ein Molekül Dianisidin nur ein Molekül der Naphtolsulfosäure entfällt, so bildet sich, ebenso wie dies in dem D. R.-P. Nr. 40247 gezeigt wurde, ein Zwischenprodukt, welches noch eine Diazogruppe enthält und daher befähigt ist, sich mit Naphtolen und deren Sulfosäuren zu blauen Azofarbstoffen zu vereinigen.

Zur Darstellung dieses Zwischenproduktes lässt man eine Lösung von Tetrazodiphenoläther, hergestellt aus 31,7 kg salzsaurem Dianisidin, in eine essigsaure, oder durch Soda alkalisch gehaltene, kalte Lösung von 36 kg α-naphtoldisulfosaurem Natron einfliessen. Kombinirt man das so gebildete Zwischenprodukt nun mit einer alkalischen Auflösung von Naphtolen oder deren Sulfosäuren, so bilden sich eine grosse Zahl blauer Farbstoffe von rothblauen bis grünblauen Nüancen.

Dabei kommen zur Verwendung:

14,4 kg	α-Naphtol,
14,4 „	β-Naphtol,
22,3 „	α-Naphtolmonosulfosäure,
22,3 „	β-Naphtol-β-monosulfosäure,
22,3 „	β-Naphtol-δ-monosulfosäure,
34,8 „	β-Naphtoldisulfosäure R.

Die Abscheidung der Farbstoffe geschieht durch Aussalzen mit Kochsalz, Abpressen und Trocknen.

Die auf diese Weise erzeugten Farbstoffe färben Baumwolle direkt im Seifenbade, und zwar der aus

α-Naphtoldisulfosäure S und	α-Naphtol	graublau,
„ „ „	β-Naphtol	blau,
„ „ „	α-Naphtolmonosulfosäure . .	grünblau,
„ „ „	β-Naphtol-β-monosulfosäure	„
„ „ „	β-Naphtol-δ-monosulfosäure	„
„ „ „	β-Naphtoldisulfosäure R . . .	„

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von blauen, direkt färbenden Farbstoffen, darin bestehend, dass man 1 Mol. der Tetrazoverbindung des Diamidodiphenolmethyl- oder Aethyläthers mit 1 Mol. α-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 40571 zu einem Zwischenprodukt vereinigt und dasselbe dann mit je 1 Mol. α-Naphtol, β-Naphtol, α-Naphtolmonosulfosäure, β-Naphtol-β- oder -δ-monosulfosäure, α-Naphtoldisulfosäure S oder β-Naphtoldisulfosäure R zu Farbstoffen kombinirt.

Zu Band I, Seite 510: D. R.-P. Nr. 44779 vom 10. Januar 1887. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Baeyer und Co. — Neuerung im Verfahren zur Darstellung der Mono- und Disulfosäure des Benzidins und Tolidins.

Von Griess ist Ber. 14, S. 300 ein Verfahren zur Darstellung von Benzidindisulfosäure durch Einwirkung der doppelten Menge rauchender Schwefelsäure auf Benzidin mitgetheilt und alsdann in den D. R.-P. Nr. 27954 und 33088 nachgewiesen worden, dass bei dieser Reaktion unter Verwendung rauchender Säure stets Sulfone und Sulfonsulfosäuren gebildet werden.

Ferner ist durch das D. R.-P. Nr. 38664 gezeigt worden, dass sowohl bei dieser Einwirkung als auch besonders bei dem $1\frac{1}{2}$stündigen Erhitzen von schwefelsaurem Benzidin mit überschüssiger monohydratischer Schwefelsäure auf 170° C. eine neue Sulfosäure des Benzidins, die Monosulfosäure, entsteht, welche sich von den bekannten Sulfosäuren des Benzidins durch ihre Eigenschaft, mit Säuren wasserlösliche Salze zu bilden, charakteristisch unterscheidet.

Es hat sich nun herausgestellt, dass man diese beiden Sulfosäuren des Benzidins, die Mono- und Disulfosäure, dann ohne Bildung von Sulfonen glatt erhält, wenn man das saure, schwefelsaure Salz des Benzidins kürzere oder längere Zeit in einem Backofen auf Temperaturen bis 220° C. erhitzt:

a) $$\begin{array}{l} C_6H_4-NH_2(H_2SO_4) \\ | \\ C_6H_4-NH_2(H_2SO_4) \end{array} = \begin{array}{l} \diagup SO_2OH \\ C_6H_3-NH_2 \\ | \\ C_6H_4-NH_2(H_2SO_4) \end{array} + H_2O,$$

b) $$\begin{array}{l} C_6H_4-NH_2(H_2SO_4) \\ | \\ C_6H_4-NH_2(H_2SO_4) \end{array} = \begin{array}{l} \diagup SO_2OH \\ C_6H_3-NH_2 \\ | \\ C_6H_3-NH_2 \\ \diagdown SO_2OH \end{array} + 2H_2O.$$

Auf diese Weise wird alles Benzidinsulfat unter Verwendung der theoretischen Menge Schwefelsäure glatt in ein Gemenge von Benzidinmono- und Disulfosäure verwandelt, so dass so unter Benutzung des in dem D. R.-P. Nr. 38664 angegebenen Trennungsverfahrens mit Leichtigkeit die Bildung dieser bisher schwer zugänglichen Substanzen in chemisch reiner Form ermöglicht ist.

Je nach der Dauer des Backens und der Höhe der Temperatur erhält man grössere oder geringere Mengen der Disulfosäure. Am besten operirt man in folgender Weise:

50 kg Benzidinsulfat werden mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und genau die einem Molekül äquivalente Menge monohydratische Schwefelsäure nach dem Verdünnen mit Wasser (also 17,5 kg H_2SO_4) hinzugefügt.

Man dampft den so gebildeten dünnen Brei in einem emaillirten Kessel zum Trocknen, pulverisirt das entstandene saure, schwefelsaure Benzidin, breitet es auf Eisenblechen in dünnen Schichten aus und erhitzt es in einem Backofen auf ca. 200° C.

Nachdem eine Vorprobe gezeigt, dass alles Benzidin in Sulfosäure übergeführt ist, was gewöhnlich nach ca. 24stündigem Erhitzen der Fall ist, wird die gebildete Schmelze gemahlen, durch Kochen mit Kalk in das Kalksalz verwandelt und mit Salzsäure in der Kälte bis zur schwach sauren Reaktion angesäuert. Das Gemenge der gebildeten Mono- und Disulfosäure fällt dann als ein grauweisser Niederschlag aus und kann nach der in dem D. R.-P. Nr. 38664 angegebenen Methode getrennt werden.

Die nach diesem Verfahren erhaltene Mono- und Disulfosäure des Benzidins zeigte sich in sämmtlichen Eigenschaften mit den in dem D. R.-P. Nr. 38664 und Ber. 14, S. 300 beschriebenen Substanzen identisch. Auch waren die aus ihnen erhaltenen Farbstoffe vollkommen gleich denen, welche in den D. R.-P. Nr. 27954 und 38664 geschützt sind.

Wendet man nun an Stelle des Benzidins das saure, schwefelsaure Salz des homologen o-Tolidins an, ohne an den sonstigen Bedingungen etwas

zu ändern (also auf 50 kg o-Tolidinsulfat 16 kg H_2SO_4), so bildet sich ein Gemenge von Tolidinmono- und Disulfosäure.

Die Trennung der Tolidinmono- und Disulfosäuren beruht auf dem Verhalten dieser Säuren gegen Essigsäure.

Die Monosulfosäure ist in schwach essigsaurer Lösung unlöslich, während die Disulfosäure erst durch Zusatz von mineralischen Säuren abgeschieden wird.

In kaltem wie in heissem Wasser löst sich die Monosulfosäure nur wenig und sie scheidet sich deshalb aus heiss gesättigten Lösungen beim Erkalten nicht ab.

Die Säure wird durch wiederholtes Ausfällen aus Salzlösungen gereinigt und als ein körniger Niederschlag erhalten.

Die Salze zeigen in gleicher Weise ein geringes Krystallisationsvermögen; sie krystallisiren aus heissen koncentrirten Lösungen beim Abkühlen derselben nur als krystallinische Gebilde.

Wie die Benzidinmonosulfosäure, so giebt auch die Tolidinmonosulfosäure eine leicht lösliche Diazoverbindung. Im Gegensatz zur Monosulfosäure ist die Tolidindisulfosäure in heissem Wasser bedeutend leichter löslich als in kaltem, und es scheidet sich die Säure beim Erkalten heiss gesättigter Lösungen in weissen Nädelchen ab.

Die Salze der Säuren sind gleichfalls in wohl ausgebildeten Krystallformen zu erhalten, das Natronsalz krystallisirt in Würfeln, das Kalksalz in silberglänzenden, glimmerartigen Blättchen, das Barytsalz in Nadeln.

Die Diazoverbindung der Tolidindisulfosäure ist äusserst schwer löslich und von gelbem Aussehen.

Diese Reaktion verläuft auch dann noch glatt und gut, wenn man die schwefelsauren Salze des Benzidins und Tolidins mit mehr als der berechneten Menge Schwefelsäure, z. B. mit der doppelt berechneten Menge, zur Trockne eindampft und dem Backprocess unterwirft.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Benzidinmonosulfosäure, Benzidindisulfosäure, Tolidinmonosulfosäure, Tolidindisulfosäure durch Erhitzen der sauren, schwefelsauren Salze des Benzidins oder Tolidins mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure während längerer Zeit auf Temperaturen bis 220° C.

Zu Band I, Seite 510: D. R.-P. Nr. 44784 vom 9. Februar 1888; Zusatz zum Patent Nr. 33088. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Baeyer und Co. — Verfahren zur Darstellung von Tolidinsulfon und dessen Mono- und Disulfosäure.

Gegenstand des D. R.-P. Nr. 27954 ist die Darstellung einer Reihe neuer Benzidinsulfonsulfosäuren und von Azofarbstoffen aus denselben. In dem D. R.-P. Nr. 33088 ist eine Methode zur praktischen Darstellung derselben beschrieben worden, welche auf der einfachen und bequemen Herstellung des Benzidinsulfons selbst und der Ueberführung dieser Körper in Sulfosäuren basirt.

Es hat sich nun ergeben, dass sich dasselbe Verfahren in derselben bequemen Weise auch zur Darstellung des Tolidinsulfons und von Sulfonsäuren aus demselben verwerthen lässt, wenn an Stelle des im D. R.-P. Nr. 33088 verwendeten Benzidinsulfats das homologe Orthotolidinsulfat gesetzt wird.

Trägt man Orthotolidinsulfat in stark rauchende Schwefelsäure ein, so bildet sich bei Temperaturen unter 100° das Orthotolidinsulfon, welches beim Erhitzen mit überschüssiger rauchender Säure auf Temperaturen über 100 bis 170° in Tolidinsulfonmono- resp. -disulfosäure übergeführt wird.

Am besten verfährt man in folgender Weise:

Ein Theil Tolidinsulfat wird mit vier Theilen rauchender Schwefelsäure von 40° Anhydrid circa zwei Stunden bis 80° C. erhitzt, das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen, das ausgeschiedene Tolidinsulfonsulfat abgepresst, mit Alkali behufs Entfernung etwa vorhandener Sulfosäuren in die freie Basis übergeführt, wiederum abfiltrirt, dann mit Alkohol zur Entfernung von etwa vorhandenem unverändertem Tolidin ausgekocht, in Salzsäure gelöst und mit Natronlauge das Tolidinsulfon ausgefällt.

Man erhält so in quantitativer Ausbeute das Tolidinsulfon als gelbgrünen, amorphen Niederschlag, der sich in verdünnter, heisser Salzsäure leicht löst, beim Erkalten aber das salzsaure Salz als braungelbe Nadeln auskrystallisiren lässt. Das Sulfat ist in reinem Wasser schwer, in salzsäurehaltigem Wasser leicht löslich. Beide Salze werden durch Kochen mit Wasser leicht zersetzt unter Bildung der Base.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure bildet sich eine braun gefärbte, in Wasser schwer lösliche Tetrazoverbindung. Trägt man nun das so gebildete Tolidinsulfonsulfat in rauchende Schwefelsäure ein und erhitzt auf 120° C., oder erhitzt man die zur Darstellung des Tolidinsulfons bei 80° C. erhaltene Schmelze auf 120°, bis eine Probe in alkalischem Wasser löslich geworden, also alles Sulfon in Sulfonsäure übergeführt ist, so findet man nach dem Eingiessen der Schmelze in Wasser zwei neue bis jetzt nicht bekannte Tolidinsulfonsulfosäuren, und zwar die Mono- und Disulfosäure, welche sich dadurch von einander unterscheiden, dass die Monosulfosäure aus ihren Salzen durch Essigsäure ausgeschieden wird, während dies die Disulfosäure nicht thut.

Man kann diese letztere Eigenthümlichkeit zur Trennung der beiden Sulfosäuren benutzen und erhält dieselben dann als zwei in neutralem, kaltem Wasser schwer lösliche, gefärbte Substanzen, welche sich in Alkali leicht unter Bildung gelb gefärbter Salze auflösen, die durch Kochsalz aus der Lösung ausgeschieden werden. Während die Monosulfosäure in reinem, kochendem Wasser unlöslich ist, löst sich die Disulfosäure in kochendem Wasser leicht auf und fällt aus der Lösung beim Erkalten auf Zusatz von Säure quantitativ wieder aus.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf dieselben bilden sich gelbbraun gefärbte Tetrazoverbindungen, welche beide in Wasser schwer löslich sind. Alle drei Körper, sowohl das Tolidinsulfon wie dessen Mono- und Disulfosäuren geben in Form ihrer Tetrazoverbindungen mit Amiden, Phenolen und deren Sulfosäuren brauchbare, direkt färbende Farbstoffe.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Tolidinsulfon und dessen Mono- und Disulfosäure, darin bestehend, dass an Stelle des in dem D. R.-P. Nr. 33088 verwandten Benzidinsulfats das Orthotolidinsulfat gesetzt wird.

Zu Band II, Seite 288: D. R.-P. Nr. 44797 vom 23. April 1887; Zusatz zum Patent Nr. 31658. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Baeyer und Co. — Neuerungen in dem Verfahren

zur Darstellung gelber Farbstoffe durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl auf Salicylsäure.

Bei der Einwirkung von 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder 1 Mol. Tetrazoditolyl auf eine alkalische Lösung von 1 Mol. Salicylsäure entsteht ein Zwischenprodukt, welches noch eine freie Diazogruppe enthält und daher befähigt ist, sich mit Phenolen oder Aminen zu Azofarbstoffen zu kombiniren.

Zur Darstellung dieses Körpers lässt man eine Lösung von salzsaurem Tetrazodiphenyl aus 18,4 kg Benzidin, resp. von salzsaurem Tetrazoditolyl aus 21,4 kg Tolidin auf eine alkalische Lösung von 13,8 kg Salicylsäure in circa 500 Liter Wasser einlaufen. Nach einigem Stehen scheidet sich das Zwischenprodukt in Form eines rothbraunen Niederschlages ab.

Letzterer dient direkt zur Darstellung der in Folgendem beschriebenen Azofarbstoffe und wird in der Weise verarbeitet, dass man ihn in die alkalische Lösung der unten angeführten Naphtylaminsulfosäuren, Phenole oder Phenolsulfosäuren einträgt. Bei der Anwendung von Phenylendiamin geschieht jedoch die Kombination in saurer Lösung.

Zur Darstellung der Farbstoffe kommen auf 18,4 kg Benzidin und 13,8 kg Salicylsäure zur Anwendung:

10,8 kg	m-Phenylendiamin,
24,5 „	α-naphtylaminsulfosaures Natron,
24,5 „	β- „ „
9,4 „	Phenol,
11,0 „	Resorcin,
24,6 „	α-naphtolsulfosaures Natron,
24,6 „	β- „ „ (Baeyer),
24,6 „	β- „ „ (Schäffer),
34,8 „	β-naphtoldisulfosaures Natron (R-Salz),
34,8 „	β- „ „ (G-Salz).

Die weitere Verarbeitung der erhaltenen Azofarbstoffe geschieht in der Weise, dass man das Reaktionsprodukt zunächst etwa zwölf Stunden stehen lässt, dann zum Kochen erhitzt und schliesslich den Farbstoff mit Kochsalz abscheidet, abfiltrirt, presst und trocknet.

Die Farbstoffe färben Baumwolle im Seifenbade direkt, und zwar der aus

m-Phenylendiamin	braun,
α-Naphtylaminsulfosäure	gelbroth,
β- „	rothgelb,
Phenol	gelb,
Resorcin	gelbroth,
α-Naphtolmonosulfosäure	bläulichroth,
β- „ (Baeyer)	gelbroth,
β- „ (Schäffer) . . .	bräunlichroth,
β-Naphtoldisulfosäure R	braunroth,
β- „ G	braungelb.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von gelben bis braunrothen, direkt färbenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man 1 Mol. Tetrazodiphenyl resp. Tetrazoditolyl zunächst mit 1 Mol. Salicylsäure zu Zwischenprodukten, welche noch eine freie Diazogruppe enthalten, kombinirt und dieselben dann mit 1 Mol. m-Phenylendiamin, α-Naphtylaminsulfosäure,

β-Naphtylaminsulfosäure, Phenol, Resorcin, den bekannten α-Naphtolmonosulfosäuren, β-Naphtolmonosulfosäuren, β-Naphtoldisulfosäure G oder β-Naphtoldisulfosäure R zu Farbstoffen vereinigt.

Zu Band II, Seite 256: D. R.-P. Nr. **44881** vom 26. Februar 1887. — Leipziger Anilinfabrik, Baeyer und Kegel. — Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus diazotirten Diamidoazodiphenylen.

Beispiel I. Die Amidoazoverbindung, aus 10 kg Benzidin und Anilinsalz erhalten, wird noch feucht mit 250 Liter Wasser und 30 kg Salzsäure angerührt. Man kühlt ab, setzt 7,6 kg Nitrit hinzu und lässt zwölf Stunden stehen. Die so erhaltene neue Tetrazoverbindung lässt man in eine wässerige Lösung von einem der folgenden Körper einlaufen:

a) 26,6 kg . . . . . . naphthionsaures Natron oder
b) 38,8 „ . . . . R-Salz,
c) 26,7 „ . . . . α- oder β-naphtolmonosulfosaures Natron.

Man erhält unter a) einen rothen, b) einen blauen, c) einen violetten Farbstoff. Alle drei färben Baumwolle im alkalischen Bade.

Beispiel II. Werden an Stelle des Tetrazodiphenyls äquivalente Mengen von Tetrazoditolyl gesetzt, während im Uebrigen die in dem vorhergehenden Beispiele angegebenen Darstellungsbedingungen eingehalten werden, so entstehen im Grossen und Ganzen ähnliche Körper und Farbstoffe.

Beispiel III. Die in Vorstehendem beschriebenen, den α- und β-Naphtylaminmonosulfosäurerest enthaltenden Farbstoffe werden in Wasser gelöst, mit Eis auf 0° abgekühlt, diazotirt und nach zwölfstündigem Stehen aufgekocht.

Die weitere Verarbeitung ist die gleiche wie früher.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Kuppelung der durch Diazotirung der aus Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl und zwei Molekülen Anilin, Toluidin, Xylidin oder Kumidin entstehenden Amidoazoverbindungen gewonnenen Diazoverbindungen mit:

a) α- und β-Naphtol,
b) α- und β-Naphtolmonosulfosäure,
c) β-Naphtoldisulfosäuren (R-Salz und α-Disulfosäuren),
d) α- und β-Naphtylamin,
e) α- und β-Naphtylaminmonosulfosäure.

2. Umwandlung der die α- und β-Naphtylaminmonosulfosäurereste enthaltenden Farbstoffe in solche der α- und β-Naphtolmonosulfosäure durch Diazotiren und späteres Kochen mit Wasser.

Zu Band II, Seite 288: D. R.-P. Nr. **44906** vom 24. Januar 1888; 2. Zusatz zum Patent Nr. 31658. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Baeyer und Co. — Verfahren zur Darstellung gelber Azofarbstoffe durch Einwirkung von Tetrazo-

verbindungen des Diphenyls und Ditolyls auf die Oxytoluylsäure.

In dem D. R.-P. Nr. 31 658 sind zuerst gelbe, direkt färbende Farbstoffe beschrieben worden, welche durch Einwirkung der Tetrazoverbindungen des Benzidins, Tolidins und Diamidodixylyls auf Oxybenzoësäuren erhalten werden.

Diese Farbstoffe zeichnen sich vor allen anderen direkt färbenden Azofarbstoffen durch ihre ausserordentlich grosse Lichtechtheit aus und haben daher in der Technik bereits eine bedeutende Verwendung gefunden.

Es hat sich nun gezeigt, dass zur Herstellung solcher lichtbeständigen gelben Azofarbstoffe nicht allein die Oxybenzoësäuren befähigt sind, sondern dass mit dem gleichen Effekt auch deren Homologen angewandt werden können.

So wird z. B. ein sehr lichtechtes, röthliches Gelb erhalten, wenn im D. R.-P. Nr. 31 658 an Stelle der Salicylsäure m-Oxytoluylsäure (m-Kresotinsäure), d. i. diejenige Säure, welche man in der Literatur als Orthooxyparatoluylsäure (1.2.4) bezeichnet, gesetzt wird.

Das Verfahren zur Herstellung dieser neuen gelben, direkt färbenden Farbstoffe ist das gleiche wie im Hauptpatent.

Darstellung des Farbstoffes aus Benzidin und m-Kresolkarbonsäure. 10 kg schwefelsaures Benzidin werden in 150 Liter Wasser fein suspendirt, 20 kg Salzsäure von 21° B. zugesetzt und mit $2\frac{1}{2}$ kg salpetersaurem Natron diazotirt. Die entstandene Tetrazodiphenyllösung wird in eine Lösung von 8 bis 10 kg m-Oxytoluylsäure in 40 kg Natronhydrat und 250 Liter Wasser einlaufen gelassen.

Es entsteht ein dicker Brei, der abfiltrirt, neutral gewaschen und getrocknet wird.

Ersetzt man in diesem Beispiel das Benzidin durch die äquivalente Menge Tolidin, so resultiren röthere, aber leichter lösliche Farbstoffe.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung direkt färbender, gelber Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der in dem D. R.-P. Nr. 31 658 aufgeführten Oxybenzoësäuren die Oxytoluylsäure setzt.

Zu Band II, Seite 256: D. R.-P. Nr. 44 954 vom 10. November 1887. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Baeyer und Co. — Verfahren zur Darstellung gelb- bis rothbrauner, im alkalischen Bade färbender Azofarbstoffe aus Chrysoïdin.

Im D. R.-P. Nr. 22 714 ist gezeigt worden, dass die im Handel unter dem Namen Chrysoïdin bekannten Farbstoffe sich mit den Diazoverbindungen der Amide und deren Sulfosäuren zu gelben bis gelbrothen Farbstoffen verbinden, welche Baumwolle nur unter Verbindung von Tannin und Brechweinstein, Wolle jedoch nur im sauren Bade färben.

Wir haben nun gefunden, dass bei der Einwirkung von Tetrazoverbindungen der Paradiamine auf diese Chrysoïdine ebenfalls gelbe bis gelbrothe Produkte entstehen, welche jedoch die interessante Eigenthümlichkeit

zeigen, Baumwolle ohne Beize, Wolle im alkalischen, neutralen oder sauren Bade zu färben.

Technisch brauchbare Resultate haben wir bis jetzt erzielt unter Anwendung der Tetrazoverbindung des Benzidins, Tolidins, Dianisidins, des Diamidostilbens und des Paraphenylendiamins und deren Sulfosäuren.

Während diese Farbstoffe aus den Tetrazoverbindungen der freien Basen in Wasser unlöslich sind, aber durch Sulfuriren wasserlöslich gemacht werden, erzielt man bei Anwendung der Sulfo- oder Karbonsäuren dieser Diamine direkt in Wasser lösliche Farbstoffe.

Als Beispiele der Farbstoffbildung mögen folgende dienen:

10 kg des aus Diazobenzolchlorid und Metaphenylendiamin entstandenen Chrysoïdins werden in Wasser gelöst und mit einer aus 9 kg Benzidinsulfat in bekannter Weise erhaltenen Tetrazodiphenyllösung versetzt. Auf Zusatz von essigsaurem Natron scheidet sich nun ein in Wasser unlöslicher, rothbrauner Niederschlag ab, welcher abfiltrirt, getrocknet und durch Eintragen des absolut trockenen Produkts in rauchende Schwefelsäure sulfurirt und dadurch wasserlöslich gemacht wird.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von gelben und braunen, direkt färbenden Azofarbstoffen durch Einwirkung der Tetrazoverbindungen sowohl von Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther, Paraphenylendiamin und deren Sulfosäuren, als auch von dem in den Patenten Nr. 38735 und 39756 beschriebenem Diamidostilben und der Diamidostilbendisulfosäure gemäss den dort angegebenen Methoden auf die im Handel unter dem Namen Chrysoïdine bekannten Farbstoffe, wobei unter Chrysoïdine folgende Kombinationen verstanden sind:

Anilin + m-Phenylendiamin,
Sulfanilsäure + m-Phenylendiamin,
α-Naphtylaminsulfosäure + m-Phenylendiamin,
β-Naphtylaminsulfosäure + m-Phenylendiamin.

Zu Band I, Seite 462: D. R.-P. Nr. 45120 vom 25. März 1887. — Dr. Rudolf Leuckart. — Verfahren zur Darstellung von Thiophenolen beziehungsweise Thiophenetolen durch Einwirkung von Salzen sogenannter Thiosäuren auf Diazokörper.

Das Verfahren zur Darstellung von Thiophenolen bezw. Thiophenetolen beruht auf der leichten Ersetzbarkeit der Diazogruppe durch schwefelhaltige Gruppen und besteht in der Einwirkung von Diazokörpern auf Salze sogenannter Thiosäuren, d. h. Salze, bei welchen die Bindung des elektropositiven Metallatomes mit dem elektronegativen Säureradikal durch Schwefel vermittelt wird.

Von Salzen solcher Thiosäuren kommen zur Verwendung:

1. Salze der Thiokohlensäuren,
2. Salze der Thioschwefelsäure (unterschweflige Säure).

I. Darstellung von Thiophenolen durch Einwirkung von Diazokörpern auf 1. Salze der Thiokohlensäuren. Von Salzen der Thiokohlensäuren können zur Verwendung kommen:

a) Salze der Monothiokohlensäure: $CO\begin{cases}SR\\OC_2H_5\end{cases}$, Verbindungen, welche beim Einleiten von COS in alkoholische Lösungen von Kalium- (Natrium-, Calcium-) Hydroxyd entstehen. Am zweckmässigsten verwendet man hierzu sogenanntes Bender'sches Salz.

b) Salze der Dithiokohlensäure: $CS\begin{cases}SR\\OC_2H_5\end{cases}$, sogenannte Xanthogenate, Verbindungen, welche beim Zusammenbringen von CS_2 mit alkoholischen Lösungen von NaOH, KOH oder $Ca(OH)_2$ entstehen.

c) Salze der Trithiokohlensäure: $CS\begin{cases}SR\\SR\end{cases}$, Verbindungen, welche aus Sulfiden und CS_2 gebildet werden. Es sind bis jetzt zur Verwendung gekommen Natrium-, Kalium-, und Calciumtrithiokarbonate.

Bei der Einwirkung von Diazokörpern auf Lösungen derartiger Salze entstehen unter Stickstoffentwickelung als Hauptprodukte aromatische Aether der geschwefelten Kohlensäuren, bei Anwendung von Diazobenzolchlorid z. B.

a) $$C_6H_5N_2Cl + CO\begin{cases}SR\\OC_2H_5\end{cases} = CO\begin{cases}SC_6H_5\\OC_2H_5\end{cases} + N_2 + RCl,$$

b) $$C_6H_5N_2Cl + CS\begin{cases}SR\\OC_2H_5\end{cases} = CS\begin{cases}SC_6H_5\\OC_2H_5\end{cases} + N_2 + RCl,$$

c) $$2\,C_6H_5N_2Cl + CS\begin{cases}SR\\SR\end{cases} = CS\begin{cases}SC_6H_5\\SC_6H_5\end{cases} + N_2 + RCl.$$

Diese Aether können durch die gewöhnlichen Mittel leicht zu Thiophenolen verseift werden:

a) $$CO\begin{cases}SC_6H_5\\OC_2H_5\end{cases} + HOH = CO_2 + C_2H_5OH + \underbrace{C_6H_5SH},$$

b) $$CS\begin{cases}SC_6H_5\\OC_2H_5\end{cases} + HOH = COS + C_2H_5OH + \underbrace{C_6H_5SH},$$

c) $$CS\begin{cases}SC_6H_5\\SC_2H_5\end{cases} + HOH = COS + \underbrace{2\,C_6H_5SH}.$$

Aehnlich können Thiophenole gewonnen werden, wenn man an Stelle der erwähnten Thiokarbonate

2. Salze der Thioschwefelsäure (unterschwefligen Säure) in Anwendung bringt. Bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid z. B. auf eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron scheidet sich ein schweres Oel ab, vermuthlich der Phenyläther dieser Säure, welches ohne weitere Reinigung beim Behandeln mit Schwefelsäure und Zinkstaub der Hauptsache nach in Thiophenol und schwefligsaures Salz zerfällt.

a) $$C_6H_5N_2Cl + SO_2\begin{cases}SR\\OR\end{cases} = SO_2\begin{cases}SC_6H_5\\OR\end{cases} + N_2 + RCl,$$

b) $$SO_2\begin{cases}SC_6H_5\\OR\end{cases} + H_2 = \underbrace{C_6H_5SH} + HSO_2OR.$$

II. Darstellung aromatischer Thiophenetole. Die Darstellung der Phenetole gründet sich auf die Beobachtung, dass die aromatischen Aether der sub II. 2. erwähnten Thiokohlensäuren beim Erhitzen für sich

zerfallen. Am besten eignen sich hierzu die Aether der Xanthogensäuren. Auf ca. 200° erhitzt, zerfällt z. B.

$$CS\begin{cases}SC_6H_5\\OC_2H_5\end{cases} \text{ in } COS,\ C_6H_5SC_2H_5 \text{ und } C_6H_5S_2C_6H_5.$$

Zur Erläuterung des Verfahrens mögen folgende Beispiele angeführt sein:

Darstellung von Thiophenolen. 1. Durch Einwirkung von Diazokörpern auf Salze der Thioketonsäure. Eine circa 30 procentige, wässerige Diazobenzolchloridlösung lässt man zu einer warmen, wässerigen Lösung von etwas mehr als ein Molekül eines der oben erwähnten Salze der Mono-, Di- oder Trithiokohlensäure fliessen. In allen Fällen scheiden sich Oele ab, welche ohne weitere Reinigung in Thiophenol übergeführt werden. Zu diesem Zwecke eignen sich die bekannten alkalischen oder sauren Verseifungsmittel, namentlich auch alkoholisches Schwefelnatrium. Die Oele werden mit einer solchen Lösung mehrere Stunden gekocht, bis der Geruch nach dem Aether verschwunden ist. Aus der alsdann sauer gemachten Lösung wird das gebildete Thiophenol am besten unter Zusatz von etwas Zinkstaub mit Wasserdampf abgetrieben und rektificirt.

An Stelle von Diazobenzol in Gestalt der Lösungen der verschiedenen Salze können auch andere Diazokörper beziehungsweise deren Substitutionsderivate in Anwendung kommen. Ich nenne zunächst Diazotoluole, -xylole, -kumole und Naphtaline, beziehungsweise deren Nitroderivate, ferner diazotirtes Dimethylparaphenylendiamin, diazotirte Amidophenole und Anisidine.

Nach der gleichen Methode lassen sich auch Diazosulfosäuren in Thiophenolsulfosäuren überführen.

Beispiel: Eine wässerige Lösung von Diazobenzolsulfosäure giebt man langsam zu einer warmen, wässerigen Lösung äquivalenter Mengen Xanthogenat. Es scheidet sich unter Stickstoffentwickelung eine krystallinische Masse, das Salz der Sulfosäure des Phenylxanthogensäureäthers, ab:

$$CS\begin{cases}SC_6H_4SO_2OK\\OC_2H_5\end{cases},$$

welches abgesaugt und durch Kochen mit überschüssigem Alkali zu der Thiophenolsulfosäure verseift wird. Zu seiner Verwendung genügt die Darstellung dieser wässerig-alkalischen Lösung.

Ebenso verhalten sich die Sulfosäuren der Diazonaphtaline.

2. Durch Einwirkung von Diazokörpern auf Salze der Thioschwefelsäure. Ein Molekül Diazobenzolchlorid giebt man langsam zu einer warmen, wässerigen Lösung von unterschwefligsaurem Natron in äquivalenter Menge. Es scheidet sich auch hier unter Stickstoffentwickelung ein Oel ab, welches ohne weitere Reinigung mit Zinkstaub und Schwefelsäure gekocht wird. Nach mehrstündigem Kochen wird das gebildete Thiophenol mit Wasserdampf abgetrieben, gesammelt und rektificirt. Analog verhalten sich Diazosalzlösungen der sub I. 1. erwähnten Verbindungen gegen Lösungen von Salzen der Thiosulfate.

Beispiel für die Darstellung von Thiophenetolen. Der nach dem oben beschriebenen Verfahren gewonnene Phenylxanthogensäureäther wird für sich in offenen oder geschlossenen Gefässen auf ca. 200° erhitzt, bis keine Gasentwickelung mehr zu beobachten ist. Das rückständige Oel wird mit Wasserdampf abgetrieben, aus den übergehenden Reaktionsprodukten aber Thiophenetol durch fraktionirte Destillation gewonnen. Dasselbe ist in

Fraktion 190 bis 220° enthalten. Ebenso verhalten sich die Xanthogensäureäther des Toluols, der Xylole, Kumole und des Naphtalins.

Die nach diesen Methoden dargestellten Verbindungen sind fast alle schon auf anderem Wege erhalten und beschrieben worden. Ihre Eigenschaften wurden meist den älteren Angaben entsprechend gefunden.

	Siedepunkt	Schmelzpunkt
C_6H_5SH	168°	—
$C_6H_5SC_6H_5$	290°	—
$C_6H_5SC_2H_5$	201°	—
$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\,(1)\\ SH\,(2)\end{matrix}\right.$	187°	15°
$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\ S{-}C_6H_4.CH_3\end{matrix}\right.$	nicht zu bestimmen	
$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\,(1)\\ SH\,(4)\end{matrix}\right.$	190°	43°
$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\ S{-}C_6H_4.CH_3\end{matrix}\right.$	—	58°
$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\ S{-}C_6H_4.CH_3\end{matrix}\right.$	218°	—
$C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\\ SH\end{matrix}\right.$	210 bis 215°	—
$C_6H_3\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\ SC_2H_5\end{matrix}\right.$	238°	—
$C_6H_2\left\{\begin{matrix}(CH_3)_3\\ SH\end{matrix}\right.$	240°	88°
$C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\,(1)\\ SH\,(2)\end{matrix}\right.$	216°	—
$C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\,(1)\\ SH\,(4)\end{matrix}\right.$	250°	28°
$C_6H_4\left\{\begin{matrix}N(CH_3)_2\,(1)\\ SH\,(4)\end{matrix}\right.$	260°	28°
$C_{10}H_7.SH\,(\alpha)$	280°	—
$C_{10}H_7SC_{10}H_7$	—	99°
$C_{10}H_7SH\,(\beta)$	—	71°
$C_{10}H_7SC_{10}H_7$	—	128°

Sämmtliche Sulfosäuren wurden nur in wässeriger Lösung dargestellt; dieselben sind durch eine charakteristische, gelbe Fällung ausgezeichnet, welche durch lösliche Bleisalze hervorgerufen wird.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Thiophenolen durch Einwirkung des Diazobenzols, der Diazotoluole, Diazoxylole, Diazokumole und Diazonaphtaline, beziehungsweise deren Sulfosäuren, ferner diazotirter Amidophenole, Anisidin und Dimethylparaphenylendiamin auf die Kalium-, Natrium- und Calciumsalze der Mono-, Di- und Trithiokohlensäure und Thioschwefelsäure (unterschwefligen Säure) und Verseifen der erhaltenen Ester.

2. Ueberführung der sub 1 erhaltenen aromatischen Xanthogenate in Thiophenetole durch Erhitzen.

Zu Band II, Seite 1020: D. R.-P. Nr. 45221 vom 4. Juni 1887; Zusatz zum D. R.-P. Nr. 42112. — Leopold Cassella

und Co. — Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung der β-Naphtolmonosulfosäure F.

Wendet man das im Hauptpatent geschützte Verfahren zur Erzeugung der β-Naphtolmonosulfosäure F auf das Rohgemisch der Naphtalindisulfosäuren an, wie es beim Sulfuriren von Naphtalin gewonnen wird, so erhält man die β-Naphtolmonosulfosäure F neben der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure. Die beiden Säuren lassen sich durch fraktionirte Krystallisation ihrer Salze von einander trennen; von praktischer Bedeutung ist hauptsächlich die Trennung der Natronsalze.

Beispiel: 130 kg des Rohgemisches der beim Sulfuriren von Naphtalin entstehenden Disulfosäuren werden mit 35 kg Natronhydrat, 180 Liter Wasser und 40 kg Kochsalz im Autoklaven 16 Stunden auf 240 bis 270° C. erhitzt. Nach dem Erkalten werden die ausgeschiedenen Krystalle von der Mutterlauge getrennt, sie bestehen aus schwefligsaurem Natron und dem basischen Natronsalz der Schäffer'schen Säure; die alkalische Mutterlauge enthält hauptsächlich das basische Natronsalz der Naphtolmonosulfosäure F; man säuert an und erhält durch Fällen mit Kochsalz das β-naphtol-F-monosulfosaure Natron.

Oder es wird das wie oben erhaltene Reaktionsprodukt in 500 Liter Wasser gelöst, die schweflige Säure durch Salzsäure ausgetrieben und die kochende Flüssigkeit mit Kochsalz gesättigt. Nach kurzem Stehen filtrirt man die siedende Lösung. Hierbei bleibt das Natronsalz der Schäffer'schen Säure fast vollständig zurück, während nach dem Erkalten aus dem Filtrat β-naphtol-F-monosulfosaures Natron krystallisirt.

Patentanspruch: Ersatz der α-Naphtalindisulfosäure des Patents Nr. 42 112 durch das beim Sulfuriren des Naphtalins entstehende Gemisch von Naphtalindisulfosäuren und Trennung der beim Verschmelzen dieses Gemisches mit Natronhydrat entstehenden β-Naphtolsulfosäuren durch fraktionirte Fällung der basischen oder neutralen Natronsalze.

Zu Band I, Seite 535: D. R.-P. Nr. 45 226 vom 21. September 1887. — H. Trommsdorff. — Verfahren zur Darstellung jodirter Sulfosäuren der Phenole.

Behandelt man die verschiedenen Phenolsulfosäuren, bezw. deren Salze mit einer jodübertragenden Lösung, die erhalten wird durch Einleiten von Chlor in das in Wasser suspendirte Jod oder aber durch Lösen von Jodkalium in wenig Wasser unter Zusatz von viel Salzsäure und Natriumnitrit, noch einfacher durch Einleiten von Untersalpetersäure in Salzsäure, in welcher sich Jod befindet, auch wenn man Jod in einem Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure löst, so scheidet sich allmählich ein krystallinischer Niederschlag ab, welcher aus den sauren Salzen der gebildeten neuen, jodirten Phenolsulfosäuren besteht.

Werden dieselben ursprünglichen Phenolsulfosäuren oder deren Salze mit Jod behandelt, unter gleichzeitigem Zusatz von Alkalien, kohlensauren Alkalien, alkalischen Erden, Metalloxyden, überhaupt solchen Substanzen, welche geeignet sind, die bei der Jodirung frei werdende Jodwasserstoffsäure zu binden, noch besser zu oxydiren, so scheidet sich zunächst nach dem Ansäuern der Lösung das bereits genannte saure Salz einer Dijodphenolsulfosäure ab, während durch Eindampfen der Mutterlauge das betreffende saure Salz einer Monojodphenolsulfosäure herauskrystallisirt.

Das Verfahren, welches bei den genannten Verbindungen zur Anwen-
g kommt, ist wie folgt:

1. Dijod- und monojodparaphenolsulfosaures Kali. 5 kg Jod werden in g Salzsäure, specif. Gew. 1,24, eingetragen und in diese Mischung so e Untersalpetersäure eingeleitet, bis alles Jod gelöst ist. Diese Lösung, che nun Chlorjodsalzsäure enthält, wird vor dem Jodiren mit kohlen-em Kalk, kohlensauren Alkalien oder sonstigen Neutralisationsmitteln so ge versetzt, bis sich freies Jod abzuscheiden beginnt.

Andererseits werden 4,25 kg paraphenolsulfosaures Kalium in 15 kg sser gelöst, und diese Lösung nun zunächst mit der Hälfte obiger, in iem Falle mit kohlensaurem Kali neutralisirter Jodlösung versetzt. Es eiden sich jetzt schwere, nadelförmige Krystalle ab. Die hierbei frei dende Salzsäure wird mit kohlensaurem Alkali nahezu neutralisirt und auf die andere Hälfte der Jodlösung zugesetzt, wonach sich eine neue nge Krystalle abscheidet. Dieselben bestehen aus dem sauren Kaliumsalz er Dijodparaphenolsulfosäure, das Filtrat ergiebt nach dem Verdunsten Kaliumsalz einer Monojodparaphenolsulfosäure.

Aller Wahrscheinlichkeit nach verläuft der Process im Wesentlichen ch folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_4\begin{cases}OH\\SO_3K\end{cases} + 3\,JCl = C_6H_2\begin{cases}J_2\\OH\\SO_3K\end{cases} + C_6H_3\begin{cases}J\\OH\\SO_3K\end{cases} + 3\,HCl.$$

Charakteristisch für diese neuen Verbindungen ist, dass sie zweierlei lze bilden, was wohl dadurch bedingt ist, dass sich die Jodatome in mittelbarer Nähe der Hydroxydgruppe befinden, wodurch der saure arakter der Verbindung verstärkt wird.

Das neutrale Kaliumsalz zersetzt sich in alkalischer, wässeriger Lösung im Erwärmen.

Das saure Kaliumsalz krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, farb-sen, säulenförmigen Nadeln; in Alkohol ist es schwer löslich. Das entspre-ende Natriumsalz ist in Wasser leichter löslich.

2. Die freie Dijodparaphenolsulfosäure wird erhalten durch ersetzen des schwer löslichen Barytsalzes mit der berechneten Menge chwefelsäure in wässeriger oder alkoholischer Lösung und Eindampfen der-elben. Sie krystallisirt in dicken, fast farblosen Nadeln oder Prismen und st in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

Die Dijodparaphenolsulfosäure bezw. deren Salze sollen unter dem Namen Sozojodol in den Handel kommen, und können Farbstoffe daraus hergestellt werden.

Das bei dem Process sich nebenbei bildende Kaliumsalz der Monojod-parasulfosäure ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in dicken, lerben Krystallen; auch in Alkohol ist es leicht löslich. Das Barytsalz ist leicht löslich.

3. α-dijodorthophenolsulfosaures Kalium, β-dijodorthophenolsulfosaures Kalium. Wird statt des oben erwähnten Kaliumsalzes der Paraverbindung in genau denselben Verhältnissen das Salz der Orthoverbindung angewendet, so erhält man ein in Wasser sehr schwer lösliches Kalisalz, das in sehr schönen Blättchen krystallisirt und ein in feinen Nadeln krystallisirendes Kalisalz, welches in weit grösserer Menge entsteht. Diese letztere Verbindung, bezw. die freie Säure, Dijodorthophenolsulfosäure und deren Salze, sollen unter dem Namen Jodaseptol in den Handel kommen. Die Dijod-

orthophenolsulfosäure ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser und Alkohol; sie kann in Nadeln krystallisirt erhalten werden, jedoch schwierig.

Man kann auch die verschiedensten Salze der jodirten Phenolsulfosäuren direkt erhalten, wenn die entsprechenden sulfosauren Salze auf die oben beschriebene Weise jodirt und zur Neutralisation vor, bezw. während der Jodirung solche Basen verwendet werden, welche den herzustellenden Salzen entsprechen.

Will man z. B. dijodphenolsulfosaures Zink direkt herstellen, so geht man in der oben für das Kaliumsalz beschriebenen Weise von dem phenolsulfosauren Zink aus, und zwar wird in diesem Falle die Jodirungslösung mit kohlensaurem Zink nahezu neutralisirt und zum Abstumpfen der frei werdenden Salzsäure ebenfalls kohlensaures Zink in Anwendung gebracht. Das Zinksalz der Dijodparaphenolsulfosäure krystallisirt in fast schneeweissen, langen Nadeln mit 6 Mol. Krystallwasser.

4. Monojodparakresolsulfosäure, resp. deren Salze werden erhalten, indem man das Parakresol in der doppelten Menge englischer Schwefelsäure längere Zeit bei Wasserbadtemperatur erhitzt und nach bekannter Weise das Kaliumsalz darstellt. Hiervon werden 4,5 kg in 20 kg warmen Wassers gelöst, und dieser Lösung 5 kg Jod in Form oben erwähnter Lösung und unter denselben Bedingungen zugesetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich das gebildete saure Kaliumsalz ab, welches in heissem Wasser leicht löslich ist und sich daraus in nadelförmigen Prismen abscheidet.

Die freie Monojodparakresolsulfosäure kann in Lösung erhalten werden durch Zerlegen des Barytsalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure.

5. Jodorthokresolsulfosäure, resp. deren Salze. 1 Thl. Orthokresol wird mit 2 Thln. englischer Schwefelsäure behandelt, bei Wasserbadtemperatur und auf bekanntem Wege in das Kalisalz übergeführt. Man löst 4,4 kg dieses Salzes in 10 kg Wasser und versetzt die Lösung mit 2,5 kg Jod in obiger Form. Nach dem Stehenlassen krystallisirt das monojodorthokresolsulfosaure Kali in kleinen Nadeln aus, die sehr leicht löslich in Wasser sind. Das Salz ist leicht zersetzlich. Die freie Säure kann in Lösung erhalten werden, wenn das Barytsalz mit der berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt wird.

6. Jodthymolsulfosäure, resp. deren Salze. Ein Theil Thymol wird mit gleichen Theilen Schwefelsäure oder auch etwas mehr auf dem Wasserbade einige Stunden behandelt. Man erhält alsdann nach dem Lösen in Wasser, Neutralisiren mit Baryt ein leicht lösliches Baryumsalz einer Thymolmonosulfosäure. Hiervon werden 5 kg in 10 kg Wasser gelöst und der Lösung 1,4 kg Jod in obiger Form zugesetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich in sehr feinen Nadeln das monojodthymolsulfosaure Baryum ab, das in das Kaliumsalz durch Zerlegen mit kohlensaurem Kali übergeführt wird. Es krystallisirt in feinen, gelblichweissen Nädelchen und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Durch Zerlegen des Barytsalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure kann die freie Jodthymolsulfosäure erhalten werden, welche jedoch leicht zersetzlich ist; sie krystallisirt in Nadeln.

Patentansprüche: 1. Die Darstellung von nachbenannten jodirten Sulfosäuren und deren Salzen, wie Dijodparaphenolsulfosäure, Dijodorthophenolsulfosäure, Monojodparaphenolsulfosäure, Monojodparakresolsulfosäure, Monojodorthokresolsulfosäure und Monojodthymolsulfosäure, oder durch Behandeln der entsprechenden Sulfosäuren, resp. deren Salze mit Chlorjodsalzsäure in wässeriger oder alkoholischer Lösung eventuell unter Zusatz von neutralisirenden Substanzen.

2. Die Darstellung der Salze der unter Anspruch 1 angeführten Säuren kt aus den entsprechenden sulfosauren Salzen unter gleichzeitiger Neuisation mit den herzustellenden Salzen entsprechenden Basen.

Zu Band I, Seite 498: D. R.-P. Nr. 45229 vom 23. Oktober 37. — Ewer und Pick. — Verfahren zur Darstellung einer uen Naphtalindisulfosäure sowie zur Ueberführung der-.ben in Dioxynaphtalin.

Wird die bekannte β-Naphtalinsulfosäure einem weiteren Sulfonirungs-›cess bei 150° nicht übersteigender Temperatur unterworfen, so entsteht :h unserer Beobachtung eine Naphtalindisulfosäure, welche mit keiner der her beschriebenen Säuren identisch ist. Aus dieser Naphtalindisulfosäure winnen wir durch Digeriren derselben mit Alkali bei entsprechenden mperaturen ein neues Dioxynaphtalin.

Das Verfahren ist folgendes:

Man sulfonirt die freie β-Naphtalinsulfosäure, resp. ein Salz derselben it so viel rauchender Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur, dass der ıhydridgehalt der rauchenden Säure gerade genügt, um den Eintritt der ʼeiten Sulfogruppe zu bedingen. Ein Ueberschuss von rauchender Schwefel-ure ist nicht schädlich, da Trisulfosäuren nicht gebildet werden. Für die raxis hat es sich bewährt, zwei Theile 25 procentiger, rauchender Säure auf nen Theil Natronsalz anzuwenden, zur Beschleunigung des Processes kann ıan zum Schluss auf dem Wasserbade erwärmen. Das Wesentliche vorliegen-er Erfindung besteht darin, dass man auf eine β-Sulfosäure des Naphtalins, 'elche bekanntlich bei höherer Temperatur gebildet wird, ein Sulfonirungs-ıittel bei niedriger Temperatur einwirken lässt, um die zweite Substitution ı der α-Stellung zu bewirken.

Wird die Sulfonirungsmasse mit der Hälfte ihres Volumens Wasser ersetzt, so scheidet sich die freie Sulfosäure, resp. das saure Natronsalz der-elben zum grössten Theil krystallinisch ab und kann direkt gewonnen verden. Technisch besser geeignet verfährt man jedoch in der Weise, dass nan durch Sättigen mit Kalk das Kalksalz und aus diesem das Natronsalz, wie bekannt, darstellt. Das letztere ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus der koncentrirten Lösung in charakteristischen Nadeln. Zur Darstellung des entsprechenden Dioxynaphtalins verschmilzt man einen Theil der neuen Naphtalindisulfosäure, resp. eines Salzes derselben in offenen Gefässen oder unter Wasserzusatz und unter Druck im Autoklaven mit vier bis fünf Theilen Alkali bei Temperaturen von 220 bis 350°.

Beim Eintragen der Schmelze in Säure scheidet sich bei grosser Koncentration das neue Dioxynaphtalin in weissen Nadeln ab. Der Rest kann durch Ausschütteln mit Aether, Benzol etc. gewonnen werden. Das neue α-β-Dioxynaphtalin krystallisirt aus Benzol in gezahnten Blättchen, welche bei 135,5° schmelzen. Es sublimirt in derselben Krystallform. Das α-β-Dioxynaphtalin wird zur Darstellung von Farbstoffen verwendet.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung einer neuen Naphtalindisulfosäure durch weiteres Sulfoniren von β-Naphtalinsulfosäure bei einer Temperatur unter 150°.

2. Verfahren zur Darstellung eines Dioxynaphtalins aus dieser Naphtalindisulfosäure durch Erhitzen derselben mit Alkalien auf 230 bis 350°.

Uebersicht der bekannten Naphtalindisulfosäuren und ihrer charakteristischen Derivate[1]).

	α-Naphtalindisulfosäure Ebert und Merz, Ber. 8, 917, Ber. 9, 592	β-Naphtalindisulfosäure Ebert und Merz, Ber. 8, 917, Ber. 9, 592	γ-Naphtalindisulfosäure Armstrong, Ber. 14, 1286	α-α-Naphtalindisulfosäure Ewer und Pick, Armstrong-δ-Säure, Ber. 15, 205	Neue α-β-Naphtalindisulfosäure
Freie Säure	Zerfliessliche, glänzende, zugespitzte Nadeln	Langsam zerfliessende, oft zugespitzte Blättchen	—	—	Leicht zerfliessliche, weisse, haarfeine, lange Nadeln
Natronsalz	Krystallisirt mit 6 aq. in grossen Nadeln	Aus mikroskopischen Prismen bestehende Nadeln. Krystallisirt mit 1 aq.	—	Prismen	Krystallisirt mit 8 aq. in kugeligen Aggregaten
Dioxynaphtalin	Schmelpunkt 186°, gezähnte Blättchen	Schmelzpunkt 215 bis 216°, Blättchen	Schmelzpunkt 158°	Schmelzpunkt 258 bis 260°, lange Nadeln	Schmelzpunkt 135,5°, gezähnte Blättchen
Dichlornaphtalin	Schmelzpunkt 114°	Schmelzpunkt 135°	Schmelzpunkt 59°	Schmelzpunkt 107°	Schmelzpunkt 49°

[1]) Diese Tabelle war der dem Patent 45 229 entsprechenden Anmeldung beigefügt.

Uebersicht der bekannten Dioxynaphtaline.

	α_1-α_3-Dioxynaphtalin. Ewer und Pick, D. R.-P. Nr. 41 934. Schmelzpunkt 258 bis 260°	Dioxynaphtalin, aus β-Naphtalin-disulfosäure. Schmelzpunkt 265°	Dioxynaphtalin aus α-Naphtalindisulfo-säure. C. Darmstädter und Wichelhaus, Ann. 152, 306. Ebert und Merz, Ber. 9, 609. Schmelzpunkt 186°	Dioxynaphtalin aus γ-Naphtalindisulfo-säure. Armstrong, Ber. 14, 1286. Schmelzpunkt 158°	Neues Dioxynaphtalin aus α-β-Naphtalin-disulfosäure. Schmelzpunkt 135,5°
Farbstoff mit Tetrazodiphenyl	Farbstoff in Alkali löslich; tiefblau, färbt blau an.	Farbstoff unlöslich in Alkali; färbt ganz schwach bläulich an.	Farbstoff von blauer Nüance, in Alkali unlös-lich, löst sich beim Kochen roth; färbt roth-violett an.	Farbstoff roth, in Alkali löslich; färbt roth an.	Farbstoff in Alkali löslich, rein blau; färbt blauviolett an.

D. R.-P. Nr. 45272 vom 6. März 1888; erloschen. — Prof. Dr. Richard Meyer. — Verfahren zur Darstellung gelber und gelbrother Farbstoffe aus Benzil und den Sulfosäuren aromatischer Hydrazine.

Bei Einwirkung von Hydrazinsulfosäuren auf Benzil werden Verbindungen gebildet, die in Form ihrer Alkalisalze als gelbe und gelbrothe Farbstoffe Verwendung finden können. Zur Darstellung dieser Farbstoffe wird Benzil (1 Mol.) und die betreffende Hydrazinsulfosäure (2 Mol.) mit Wasser übergossen und das Gemisch dann so lange zum Sieden erhitzt, bis das in Wasser unlösliche Benzil verschwunden ist. Die Bildung der entstehenden Farbstoffsäuren erfolgt leicht und glatt. Einige der Farbstoffsäuren sind schwer löslich und scheiden sich beim Erkalten der Flüssigkeit krystallinisch ab. Sind sie leicht löslich, so werden sie durch Neutralisiren ihrer Lösung mit Soda in die Natriumsalze übergeführt, und diese durch Aussalzen oder Eindampfen in festem Zustande gewonnen. Statt der freien Hydrazinsulfosäuren können auch deren Alkalisalze benutzt werden, in welchem Falle direkt die entsprechenden Farbstoffsalze erhalten werden.

Beispiel I. Eine Mischung von 2 Thln. Phenylhydrazinsulfosäure, 1 Thl. Benzil und 6 Thln. Wasser wird so lange unter Ersatz des verdampfenden Wassers zum Sieden erhitzt, bis das Benzil ganz oder fast ganz verschwunden ist, die entstandene Farbstoffsäure dann mit Soda neutralisirt und der Farbstoff selbst mit Kochsalz gefällt. Nach dem Trocknen bildet derselbe ein gelbes, krystallinisches Pulver. Aus heissem Wasser, in dem er leicht löslich ist, krystallisirt er in dunkelgelben Nadeln. Die entsprechende freie Säure bildet ebenfalls gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Beispiel II. Das Natriumsalz der Benzilphenylhydrazinsulfosäure erhält man direkt, indem man 1 Thl. Benzil mit einer wässerigen Lösung von 2,1 Thln. phenylhydrazinsulfosaurem Natron kocht, bis das Benzil verschwunden ist und aus der Lösung den Farbstoff mit Kochsalz aussalzt.

Ersetzt man bei dem in diesen Beispielen beschriebenen Verfahren die Phenylhydrazinsulfosäure durch die äquivalente Menge von Orthotolylhydrazinsulfosäure, Paratolylhydrazinsulfosäure, Xylylhydrazinsulfosäure, α-Naphtylhydrazinsulfosäure oder β-Naphtylhydrazinsulfosäure, so werden analoge Farbstoffe erhalten.

Das benzil-o-tolylhydrazinsulfosaure Natron bildet ein hochrothgelbes, krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver.

Das benzil-p-tolylhydrazinsulfosaure Natron ist ein rothgelbes Pulver, das ebenfalls in Wasser leicht löslich ist.

Das benzilxylylhydrazinsulfosaure Natron ist ebenfalls rothgelb und löst sich leicht in Wasser.

Die Benzil-α-naphtylhydrazinsulfosäure krystallisirt ebenso wie die entsprechende β-Verbindung (aus Benzil und β-Naphtylhydrazinsulfosäure) in kleinen, hellgelbbraunen Nädelchen; beide sind in Wasser schwer löslich.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von gelben und gelbrothen Farbstoffen, darin bestehend, dass man auf Benzil in Gegenwart von heissem Wasser eine der folgenden Hydrazinsulfosäuren einwirken lässt:

Phenylhydrazinsulfosäure,	Xylylhydrazinsulfosäure,
Orthotolylhydrazinsulfosäure,	α-Naphtylhydrazinsulfosäure,
Paratolylhydrazinsulfosäure,	β-Naphtylhydrazinsulfosäure,

oder bei diesem Verfahren an Stelle der freien Hydrazinsulfosäure ein Alkalisalz derselben verwendet.

D. R.-P. Nr. 45342 vom 1. März 1888; 2. Zusatz zu Patent Nr. 40954. — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. — Verfahren zur Darstellung von violetten und braunvioletten Azofarbstoffen.

In dem Patent Nr. 43493 ist gezeigt worden, dass bei der Einwirkung von Phenol, α-Naphtol, α-Naphtolmonosulfosäure oder β-Naphtoldisulfosäure R auf die aus Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl und der α-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 40571 gebildeten Zwischenprodukte Azofarbstoffe entstehen, welche Baumwolle direkt färben. Ersetzt man die oben genannten Phenole und Sulfosäuren durch α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, m-Phenylendiamin, m-Oxydiphenylamin, Dimethylanilin, Resorcin, β-Naphtol oder β-Naphtolmonosulfosäure, so entstehen Azofarbstoffe, welche ebenfalls die Eigenschaft besitzen, Baumwolle direkt zu färben.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffe besteht darin, dass man zunächst die in Patent Nr. 43493 beschriebenen Zwischenverbindungen aus Tetrazodiphenyl resp. Tetrazoditolyl und der α-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 40571 herstellt und dieselben sodann mit einem Molekül der vorhin bezeichneten Amine oder Phenole kombinirt. Von den letzteren kommen auf 18,4 kg Benzidin (resp. 21,2 kg Tolidin) und 34,8 kg α-Naphtoldisulfosäure (Natronsalz) des Patentes Nr. 40571 zur Verwendung:

14,3 kg	α-Naphtylamin,
14,3 „	β-Naphtylamin,
10,8 „	m-Phenylendiamin,
13,6 „	m-Dimethylphenylendiamin,
17,5 „	m-Oxydiphenylamin,
12,1 „	Dimethylanilin,
11,0 „	Resorcin,
14,4 „	β-Naphtol,
22,4 „	β-Naphtolmonosulfosäure.

Bei den hier genannten Basen wird die Kombination mit den Zwischenprodukten in saurer, bei den Phenolen in alkalischer Lösung vorgenommen.

Die auf diese Weise erzielten Nüancen sind folgende:

	Tetrazodiphenyl	Tetrazoditolyl
α-Naphtylamin	rothviolett	braunviolett
β-Naphtylamin	rothviolett	rothviolett
m-Phenylendiamin	braunviolett	braunviolett
m-Dimethylphenylendiamin	braunviolett	braunviolett
m-Oxydiphenylamin	rothviolett	blauviolett
Dimethylanilin	braunviolett	rothviolett
Resorcin	braunviolett	braunviolett
β-Naphtol	blauviolett	blauviolett
β-Naphtolsulfosäure (Schäffer) . .	blauviolett	blauviolett
β-Naphtolsulfosäure F	blauviolett	blauviolett

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von gemischten Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man in dem Verfahren des Patentes Nr. 40954 die daselbst genannte β-Naphtoldisulfosäure durch die α-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 40571 ersetzt und zwar in der Weise, dass man die mit 1 Mol. dieser α-Naphtoldisulfosäure einerseits und mit 1 Mol. Tetrazodiphenylsalz oder 1 Mol. Tetrazoditolylsalz andererseits erhaltenen Zwischenprodukte kombinirt mit α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, m-Phenylendiamin, m-Dimethylphenylendiamin, m-Oxydiphenylamin, Dimethylanilin, Resorcin, β-Naphtol oder β-Naphtolmonosulfosäure.

D. R.-P. Nr. 45371 vom 18. März 1888. — Kalle und Co. — Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen aus Diamidotolan.

Aus dem Paranitrotolan von Elbs und Bauer (Journ. pr. Chem. 34, 343 bis 347) wird durch Reduktion ein Paradiamidotolan [Erstarrungspunkt[1]) 236°] erhalten, welches sich vom Paradiamidostilben (Erstarrungspunkt 228°) dadurch wesentlich unterscheidet, dass es beim Erwärmen mit verdünnten Säuren unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser glatt in ein Diamidodesoxybenzoin (Erstarrungspunkt 145°) übergeht.

Die Tetrazoverbindung des Diamidotolans kann mit zwei gleichen oder verschiedenen Molekülen einer Amidosulfosäure, Oxysulfosäure oder Oxykarbonsäure zu Azofarbstoffen kombinirt werden, die ungebeizte Baumwolle färben. Ein Molekül dieser Sulfosäuren oder Karbonsäuren lässt sich auch durch ein Molekül eines Amins oder Phenols ersetzen. Um das Diamidotolan mit 2 Mol. Naphthionsäure zu kombiniren, verfährt man z. B. in folgender Weise:

15 kg Diamidotolansulfat werden in 400 Liter Wasser aufgeschlämmt und unter Kühlen mit 6 kg Schwefelsäure von 66° B. und 6,9 kg Nitrit versetzt. Die gebildete Tetrazoverbindung lässt man in eine Lösung von 24,5 kg naphthionsaurem Natron in 200 Liter Wasser fliessen und fügt 6 kg krystallisirtes, essigsaures Natron hinzu. Nach längerem Stehen wird dann die Farbstoffsäure abfiltrirt, mit Soda aufgenommen und die klare Lösung mit Kochsalz gefällt. Der Farbstoff färbt Baumwolle roth in der Nüance des Benzopurpurins 4 B. Diesem Beispiel entsprechend werden Farbstoffe hergestellt aus 15 kg Diamidotolansulfat mit je:

		Nüance des Farbstoffes auf Baumwolle:
24,5 kg	β-naphtylamin-β-sulfosaurem Natron	roth,
24,5 „	β-naphtylamin-δ-sulfosaurem Natron	roth,
24,5 „	β-naphtylamin-γ-sulfosaurem Natron	roth,
24,5 „	β-naphtylamin-α-sulfosaurem Natron	röthlichgelb,
24,5 „	β-naphtalidinsulfosaurem Natron	roth,
24,6 „	α-naphtolmonosulfosaurem Natron aus Naphthionsäure	blauroth,
24,6 „	Baeyer'schem β-naphtolmonosulfosaurem Natron	rothviolett,
34,8 „	β-naphtoldisulfosaurem Natron (R-Salz)	röthlichblau,
16,0 „	salicylsaurem Natron	gelb.

Ein gemischter Azofarbstoff aus Diamidotolan, 1 Mol. Naphthionsäure und 1 Mol. Salicylsäure wurde in folgender Weise dargestellt:

[1]) In der Patentschrift steht Siedepunkt (!).

Die aus 15 kg Diamidotolansulfat nach dem beschriebenen Verfahren erhaltene Tetrazoverbindung giebt man zu einer Lösung von 11,9 kg naphthionsaurem Natron und 9,9 kg essigsaurem Natron in 100 Liter Wasser. Es entsteht dadurch ein schwer lösliches Zwischenprodukt, das in eine Lösung von 8,2 kg salicylsaurem Natron in 200 Liter Wasser und 20 kg Soda eingetragen wird. Der erhaltene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle gelbroth.

In gleicher Weise werden Farbstoffe hergestellt aus 15 kg Diamidotolansulfat mit je:

	Nüance des Farbstoffes auf Baumwolle:
12 kg naphthionsaurem Natron und 7,9 kg α-Naphtol	roth,
12 „ „ „ „ 7,9 „ β-Naphtol	roth,
12 „ „ „ „ 12,7 „ Baeyer'schem β-naphtolmonosulfosaurem Natron	bläulichroth,
12 „ naphthionsaurem Natron und 12,7 kg α-naphtolmonosulfosaurem Natron	blauroth,
8,8 „ salzsaurem α-Naphtylamin und 12,7 kg Baeyer'schem β-naphtolsulfosaurem Natron	blauroth,
12,7 „ α-naphtolmonosulfosaurem Natron und 8,8 kg salzsaurem β-Naphtylamin	blauroth,
12,7 „ α-naphtolmonosulfosaurem Natron und 8,8 kg salzsaurem α-Naphtylamin	blauroth.

Patentansprüche: 1. Herstellung von Azofarbstoffen durch Kombination der aus Diamidotolan entstehenden Tetrazoverbindung mit Naphthionsäure, β-Naphtylamin-β-sulfosäure, β-Naphtylamin-δ-sulfosäure, β-Naphtylamin-γ-sulfosäure, β-Naphtylamin-α-sulfosäure, Naphtalidinsulfosäure, α-Naphtolmonosulfosäure aus Naphthionsäure, Baeyer'scher β-Naphtolmonosulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz), Salicylsäure.

2. Herstellung von gemischten Azofarbstoffen durch Kombination der aus 1 Mol. Diamidotolan entstehenden Tetrazoverbindung mit je

1 Mol. Naphthionsäure und 1 Mol. Salicylsäure,
1 „ „ „ 1 „ α-Naphtol,
1 „ „ „ 1 „ β-Naphtol,
1 „ „ „ 1 „ Baeyer'scher β-Naphtolmonosulfosäure,
1 „ „ „ 1 „ α-Naphtolmonosulfosäure,
1 „ α-Naphtylamin „ 1 „ Baeyer'scher β-Naphtolmonosulfosäure,
1 „ α-Naphtolmonosulfosäure und 1 Mol. α-Naphtylamin,
1 „ „ „ 1 „ β-Naphtylamin.

D. R.-P. Nr. 45549 vom 4. November 1887. Erloschen. — Ewer und Pick. — Verfahren zur Darstellung eines Naphtylendiamins.

Es ist von den Erfindern beobachtet worden, dass sich die Dioxynaphtaline durch Erhitzen mit Ammoniak oder Ammoniak entbindenden Substanzen sehr leicht in die entsprechenden Naphtylendiamine überführen lassen.

Zur Darstellung eines Naphtylendiamins aus dem α-α-Dioxynaphtalin, erhalten aus der sogenannten Armstrong'schen α-α-Naphtalindisulfosäure, verfährt man wie folgt:

Man erhitzt 1 Thl. α-α-Dioxynaphtalin mit 5 Thln. bei — 10° gesättigter, resp. mit 10 Thln. käuflicher Ammoniaklösung im Druckgefäss anfänglich auf 150 bis 180° und schliesslich bis auf 250 bis 300°. Nach circa acht- bis zehnstündiger Einwirkungsdauer ist das Dioxynaphtalin in das entsprechende Naphtylendiamin übergeführt. Beim Oeffnen des Druckgefässes findet sich das Naphtylendiamin zum grössten Theil in feinen Nadeln auskrystallisirt. Das entstandene Naphtylendiamin sublimirt in weissen Nadeln, welche bei 188 bis 190° schmelzen. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf dieses Naphtylendiamin erhält man eine Tetrazoverbindung, welche mit Aminen und Phenolen werthvolle Farbstoffe ergiebt.

In nebenstehender Tabelle[1]) sind die Eigenschaften des aus dem α_1-α_8-Dioxynaphtalin erhaltenen Naphtylendiamins und diejenigen seiner Derivate eingehend mit den Isomeren verglichen. Es ergiebt sich daraus, dass das so erzeugte Naphtylendiamin identisch ist mit demjenigen Naphtylendiamin, welches durch Reduktion des α-Dinitronaphtalins entsteht. (Zinin, Ann. 52, 361.) Charakteristisch ist der gleiche Schmelzpunkt, das Verhalten gegen Eisenchlorid, sowie die Nüancen der Azofarbstoffe, welche Baumwolle direkt anfärben.

D. R.-P. Nr. 45776 vom 16. März 1888. — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. — Verfahren zur Darstellung einer neuen α-Naphtoldisulfosäure.

Wird die aus Naphtalin und Schwefelsäuremonochlorhydrin oder rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur dargestellte rohe Naphtalindisulfosäure nitrirt, so entstehen zwei isomere Nitronaphtalindisulfosäuren. Durch Reduktion des Gemisches derselben bildet sich ein Gemenge von zwei isomeren Amidonaphtalindisulfosäuren, welches sich durch Ueberführung der letzteren in die Natronsalze und Krystallisation dieser Salze aus Wasser trennen lässt.

Die das schwerer lösliche, auskrystallisirende Salz bildende Säure ist identisch mit der nach Patent Nr. 40571 herstellbaren Naphtylamindisulfosäure, welche in der Patentschrift Nr. 43125 als α-Amidonaphtalin-δ-disulfosäure bezeichnet worden ist.

Diejenige Säure, deren neutrales Natronsalz in Lösung bleibt, ist eine neue Amidonaphtalindisulfosäure. Während nun die in der Patentschrift Nr. 40571 beschriebene Säure bei Ersatz der Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe die sogenannte Schöllkopf'sche Naphtoldisulfosäure liefert, geht die neue Amidonaphtalindisulfosäure bei derselben Reaktion in eine neue Naphtoldisulfosäure über.

Zur Darstellung derselben verfährt man in folgender Weise:

20 kg Naphtalin werden unter Umrühren und Kühlung allmählich mit 100 kg rauchender Schwefelsäure von 23 Proc. Anhydridgehalt versetzt, wobei das Naphtalin sich nach und nach auflöst. In diese Lösung, welche gut mit Eis abgekühlt sein muss, lässt man sodann unter sorgfältigem Umrühren 14 kg starke Salpetersäure (45° B.) einlaufen. Nach Beendigung der Reaktion wird das erhaltene Produkt in 1000 Liter Wasser eingetragen und mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Die vom Gyps abfiltrirte Lösung des Kalksalzes der Nitronaphtalindisulfosäuren wird hierauf

[1]) Siehe S. 1095.

Stellung der Amidogruppen	$\alpha_1 \alpha_2$	$\alpha_1 \alpha_3$	$\alpha_1 \alpha_4$	$\alpha_1 \beta_1$	
Literatur	Perkin, Ann. 137, 359. Liebermann und Dittler, Ber. 6, 945. Griess, Ber. 15, 2192	Zinin, Ann. 85, 328. de Aguiar, Ber. 3, 27; Ber. 7, 306. Ladenburg, Ber. 11, 1651. Griess, Ber. 15, 2192	de Aguiar, Ber. 3, 27; Ber. 7, 306. Atterberg, Ber. 10, 550. Ladenburg, Ber. 11, 1651. Griess, Ber. 15, 2192	Griess, Ber. 15, 2192. Lawson, Ber. 18, 800 und 2425. Kereff, Ber. 19, 179. Lellmann u. Remy, Ber. 19, 801	—
Darstellungsweise	aus α-Nitronaphtylamin durch Reduktion, aus Azoverbindungen des α-Naphtylamins	aus α-Dinitronaphtalin	aus β-Dinitronaphtalin	durch Redution, aus Azoverbindungen des β-Naphtylamins	aus α_1-α_3-Dioxynaphtalin
Krystallform	Blättchen	Nadeln	Nadeln	Blättchen	Nadeln
Schmelzpunkt	120°	189,5°	66,5°	95°	189°
Chlorhydrat	Blättchen	Nadeln (?)	—	Blättchen	Blättchen
Sulfat	—	Nadeln	—	Blättchen	Nadeln
Verhalten des Chlorhydrates gegen Eisenchlorid	grüne Färbung	blaue Färbung, dann blauer Niederschlag	kastanienbrauner Niederschlag	grüne, dann gelbe Färbung, zuletzt brauner Niederschlag	blaue Färbung, dann Niederschlag
Verhalten gegen salpetrige Säure	lösliche Tetrazoverbindung	lösliche Tetrazoverbindung	zinnoberrother Niederschlag	—	lösliche Tetrazoverbindung
Verhalten der Azofarbstoffe gegen ungeb. Baumwolle	tingiren nicht	tingiren	—	—	tingiren

etwas eingedampft und alsdann mit Schwefelsäure und Eisen reducirt. Sobald die Reduktion erfolgt ist, wird zur Entfernung des Eisens Kalkmilch hinzugefügt, wobei die Kalksalze der Amidonaphtalindisulfosäuren in Lösung gehen.

Man filtrirt und setzt die im Filtrat befindlichen Kalksalze mit Soda in die Natronsalze um und dampft diese bis zur Krystallisation ein. Beim Erkalten scheidet sich das neutrale Natronsalz der in der Patentschrift Nr. 40571 erwähnten Amidonaphtalindisulfosäure aus. Nach dem Abfiltriren des letzteren versetzt man die Lösung mit überschüssiger Salzsäure, worauf sich das saure Natronsalz der neuen Naphtylamindisulfosäure abscheidet.

Um dasselbe in reinem Zustande herzustellen, wird es in 5 Thln. heissem Wasser gelöst und die Lösung der Krystallisation überlassen. Man erhält es beim Erkalten in langen, prismatischen Krystallen von der Zusammensetzung

$$C_{10}H_5\begin{cases}NH_2\\SO_3H\\SO_3Na\end{cases} + H_2O;$$

durch Destillation mit Kalk wird es unter Abspaltung von α-Naphtylamin zerlegt.

Zur Umwandlung der neuen α-Amidonaphtalindisulfosäure in die entsprechende α-Naphtoldisulfosäure wird die erstere zunächst in ihre Diazoverbindung übergeführt, welche sich hierbei in schwer löslichen, farblosen Nadeln abscheidet. Nach dem Abfiltriren und Abpressen werden diese mit Wasser angeschlämmt und unter Zusatz von etwas Schwefelsäure gekocht. Nachdem die Ueberführung beendet ist, neutralisirt man mit Kalk, filtrirt den Gyps ab und setzt das in Lösung befindliche Kalksalz der neuen Naphtoldisulfosäure mit Soda um. Die vom kohlensauren Kalk abfiltrirte Lösung des Natronsalzes wird hierauf zur Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich das Natronsalz in langen, farblosen Prismen ab, zum Unterschiede von der Schöllkopf'schen α-Naphtoldisulfosäure, deren Natronsalz in Blättern krystallisirt.

Das letztere enthält 1 Mol. Krystallwasser, während das entsprechende Salz der neuen Säure mit 6 Mol. Wasser krystallisirt.

Charakteristisch ist auch das Verhalten der neuen α-Naphtoldisulfosäure gegen Salpetersäure. Während nämlich die Schöllkopf'sche Naphtoldisulfosäure hierdurch beim Erwärmen in das schwer lösliche, sich abscheidende Brillantgelb glatt übergeht, wird aus der neuen Säure durch Salpetersäure keine Abscheidung erhalten, sondern die Säure wird mit Leichtigkeit in Oxydationsprodukte umgewandelt.

Die neue Säure unterscheidet sich aber auch bezüglich ihres Verhaltens gegen Salpetersäure von der dritten bis jetzt bekannten α-Naphtoldisulfosäure, deren Darstellung in der Patentschrift Nr. 32291 angegeben ist. Letztere, welche wahrscheinlich ein Gemenge von zwei isomeren Verbindungen ist, liefert nämlich mit Salpetersäure ein Gemenge von Dinitronaphtol und Dinitronaphtolsulfosäure der Patentschrift Nr. 10785.

Ferner unterscheidet die neue α-Naphtoldisulfosäure sich von den isomeren Säuren der Patentschriften Nr. 32291 und 40571 sehr erheblich dadurch, dass sie mit Diazobenzol und Diazonaphtalin Farbstoffe liefert, deren Reaktionen von denen der isomeren Farbstoffe abweichend sind. Dieses Verhalten geht aus folgender Tabelle hervor:

Mit	Lösung des Farbstoffes der Säure aus α-Naphtol	Lösung des Farbstoffes der Säure der Patentschrift Nr. 40571	Lösung des Farbstoffes der neuen Säure
Diazobenzol	alkalisch: orange, mit Essigsäure: roth	alkalisch: roth, mit Essigsäure: gelber	alkalisch: orange, mit Essigsäure: keine Veränderung
Diazonaphtalin	alkalisch: roth, mit Essigsäure: braun	alkalisch: blauroth, mit Essigsäure: blauroth,	alkalisch: blauroth, mit Essigsäure: blauroth

Die neue Naphtoldisulfosäure ist ferner dadurch charakterisirt, dass sie mit den Tetrazoverbindungen des Diphenyls, Ditolyls, Stilbens u. s. w. Farbstoffe liefert, welche direkt Baumwolle im Seifenbade färben.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer neuen α-Naphtoldisulfosäure durch Nitriren der aus Naphtalin und Schwefelsäuremonochlorhydrin oder rauchender Schwefelsäure erhaltenen rohen Naphtalindisulfosäure, Reduktion der dabei entstehenden beiden isomeren Nitronaphtalindisulfosäuren, Trennung der Amidosäuren durch die Natronsalze und Umwandlung der das leicht lösliche Natronsalz bildenden Säure in die Naphtoldisulfosäure.

D. R.-P. Nr. 45787 vom 25. September 1887; Zusatz zum Patent Nr. 6715. — Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis. — Neuerungen an dem Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen mittelst der Diazoverbindungen des Nitranilins und ähnlicher nitrirter Amine.

Durch Patent Nr. 6715 ist ein Verfahren geschützt, Azofarbstoffe darzustellen durch die Reaktion der Diazoderivate des Nitranilins, des Nitrotoluidins, des Nitroxylidins und des Nitronaphtylamins auf die Amine, Phenole, Naphtole und die Sulfoverbindungen dieser Körper. Unter den in diesem Patent beschriebenen Farbstoffen befinden sich namentlich diejenigen, welche durch die Einwirkung der Diazoderivate der verschiedenen Nitraniline, Nitrotoluidine, Nitroxylidine etc. auf die Naphthionsäure entstehen.

Den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bilden Farbstoffe, welche erhalten werden durch die Reaktion der Diazoderivate derselben Nitroamine auf die von Witt beschriebene isomere Naphthionsäure (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1886, 19, S. 578).

Diese letztere Säure wird in folgender Weise hergestellt:

In einen gusseisernen, mit Rührwerk versehenen und kühl gehaltenen Apparat trägt man 100 kg α-Naphtylamin in Salzform und 325 kg rauchende Schwefelsäure von 28 bis 30 Proc. Anhydridgehalt ein. Die innige Ver-

mischung und die Sulfonirung müssen bei einer Maximaltemperatur von 25° C. stattfinden. Nach zwei bis drei Tagen ist die Reaktion beendet, man lässt das Produkt in Wasser einfliessen, sättigt mit Kalk und verwandelt sodann in Natronsalz. Die Lösung dieses Natronsalzes dient zur Darstellung der neuen Farbstoffe.

Man stellt in bekannter Weise aus 13,8 kg Nitranilin das Nitrodiazobenzol dar und schüttet diese Diazoverbindung in eine Lösung von 22,3 kg aus Witt'scher Naphthionsäure gebildetem, naphthionsaurem Natron. Die Reaktion findet in schwach saurer Flüssigkeit statt. Nach zwei- bis dreistündigem Umrühren erhält man den Farbstoff, welcher in der Flüssigkeit, in welcher er entstanden ist, wenig löslich ist. — Man sammelt ihn auf dem Filter und trocknet ihn in geeigneter Weise. Die Masse wird mit einer hinreichenden Menge Natriumkarbonat verrührt, um sie zu neutralisiren; das erhaltene Salz wird mittelst etwas Seesalz unlöslich gemacht, ausgepresst und getrocknet. Mit Paranitranilin erhält man einen Farbstoff, welcher violetter ist, als der in dem Patente Nr. 6715 beschriebene.

Mit Metanitranilin erhält man einen Farbstoff, welcher gelbröthlich, aber violetter ist, als die entsprechenden Farbstoffe des Hauptpatentes.

Ersetzt man das Nitranilin

1. durch 15,2 kg bei 107° schmelzendes Nitrotoluidin, so erhält man einen rothgelblichen Farbstoff;
2. durch 16,6 kg bei 123° schmelzendes Nitroxylidin, so erhält man einen rothgelblichen Farbstoff, welcher gelber als der vorige ist und
3. durch 18,8 kg Nitronaphtylamin, so erhält man einen braunrothen Farbstoff.

Die beschriebenen neuen Farbstoffe sind als Salze in Wasser löslich und können leichter als ihre in dem genannten Patent aufgeführten Isomeren in Pulverform zum Färben geliefert werden.

Patentanspruch: Bei dem durch das Hauptpatent Nr. 6715 geschützten Verfahren zur Darstellung von Naphthionroth, die Abänderung, dass an Stelle der Piria'schen Naphthionsäure die isomere Naphthionsäure von Witt mit dem im Anspruch des Hauptpatentes genannten Meta- oder Paranitrodiazobenzol, Nitrodiazotoluol, Nitrodiazoxylol oder Nitrodiazonaphtalin kombinirt wird, wodurch rothe Farbstoffe entstehen, welche eine grössere Löslichkeit in Pulver- oder Teigform und andere Nüancen besitzen, als die entsprechenden Farbstoffe des Hauptpatentes.

D. R.-P. Nr. 45788 vom 18. November 1887; 1. Zusatz zum Patent Nr. 45549. Erloschen. — Ewer und Pick. — Verfahren zur Darstellung von Naphtylendiaminen.

Wie bereits in der Patentschrift Nr. 45549, betreffend die Darstellung eines α-α-Naphtylendiamins, ausgeführt worden ist, lassen sich sämmtliche Dioxynaphtaline durch Erhitzen mit Ammoniak, resp. Ammoniak entbindenden Mitteln leichter als die Monooxyderivate des Naphtalins in die entsprechenden Amidoderivate überführen. Alle so entstehenden Naphtylendiamine sind von sehr wesentlichem, technischem Interesse, da aus denselben Azofarbstoffe erzeugt werden können, welche ungebeizte Baumwolle direkt anfärben. Die

neuen Farbstoffe unterscheiden sich von den bekannten Benzidinderivaten durch ihre Unempfindlichkeit gegen Säuren.

Es wurden Naphtylendiamine dargestellt:

1. Aus dem Dioxynaphtalin, entstanden aus der α-Naphtalindisulfosäure von Ebert und Merz, resp. aus der entsprechenden Naphtolsulfosäure.
2. Aus dem Dioxynaphtalin, entstanden aus der β-Naphtalindisulfosäure von Ebert und Merz, resp. aus der Schäffer'schen β-Naphtolsulfosäure.
3. Aus dem Dioxynaphtalin, entstanden aus der α-β-Naphtalindisulfosäure, resp. der entsprechenden Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45 229).

Zur Gewinnung dieser Naphtylendiamine wird in der Weise verfahren, dass die entsprechenden Dioxynaphtaline mit Ammoniak oder Ammoniaksalzen in Druckgefässen auf Temperaturen von 150 bis 300° erhitzt werden.

Nach einigen Stunden findet sich beim Oeffnen das entstandene Naphtylendiamin auskrystallisirt vor. Die salzsauren Salze der drei neuen Naphtylendiamine sind in Wasser leicht löslich und lassen sich durch Behandeln mit salpetriger Säure leicht in Tetrazoverbindungen überführen.

Das der α-Naphtalindisulfosäure entsprechende Naphtylendiamin schmilzt bei 161°. Das der β-Naphtalindisulfosäure entsprechende β_1-β_3-Naphtylendiamin schmilzt bei 216 bis 218°. Das der α-β-Naphtalindisulfosäure entsprechende Naphtylendiamin erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur nicht.

Besonders leicht sind die isomeren drei Naphtylendiamine durch die aus den Tetrazoverbindungen derselben entstehenden Azofarbstoffe zu unterscheiden. Durchweg erhält man durch Kombination der Tetrazoverbindung desjenigen Naphtylendiamins, welches bezüglich der Stellung der Amidogruppen der β-Naphtalindisulfosäure von Ebert und Merz, resp. der β-Naphtolsulfosäure von Schäffer entspricht, mit Phenolen und Aminen die blauesten bezw. die röthesten Nüancen.

Es ist diesem Naphtylendiamin die Konstitution zuzuschreiben:

$$C_{10}H_6 \begin{cases} NH_2 (\beta_1) \\ NH_2 (\beta_3) \end{cases} .$$

Bezüglich der Nüancen der erzielten Azofarbstoffe folgt diesem in der Farbenskala das bekannte α_1-α_3-Naphtylendiamin (De Aguiar, Ber. 3, 27; Zinin, Ann. 85, 328) (Patent Nr. 45 549). Die aus diesem entstehenden Azofarbstoffe sind bereits wesentlich violetter, bezw. gelber als die aus dem vorgenannten erhaltenen.

Noch violettere, bezw. gelbere Nüancen erzielt man durch Kombination der Tetrazoverbindung desjenigen Naphtylendiamins, welches der α-Naphtalindisulfosäure von Ebert und Merz, resp. der β-Naphtolsulfosäure des D. R.-P. Nr. 42 112 entspricht. Nach dem bisher vorliegenden wissenschaftlichen Material ist dasselbe als β_1-β_4-Naphtylendiamin zu bezeichnen.

Diejenigen Azofarbstoffe, welche aus dem α-β-Naphtylendiamin entsprechend dem α-β-Dioxynaphtalin des Patents Nr. 45 229 entstehen, unterscheiden sich sehr wesentlich durch den ihnen fast durchweg eigenthümlichen braunen Ton.

Was die anderen bereits früher bekannten Naphtylendiamine betrifft, so lassen sich aus denselben entweder überhaupt keine Tetrazoverbindungen

erhalten oder die entsprechenden Azofarbstoffe besitzen nicht das Vermögen, direkt die Baumwolle anzufärben.

D. R.-P. Nr. 45789 vom 9. December 1887; Zusatz zum Patent Nr. 44269. — Alcide François Poirrier, Daniel Auguste Rosenstiehl. — Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Dinitrobenzil als Ausgangspunkt.

In der Patentschrift Nr. 44269 ist ein Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen beschrieben, welches darin besteht, Dinitrobenzil in alkalischer Flüssigkeit zu reduciren und das Polyazoderivat des so erhaltenen Reduktionsproduktes des Dinitrobenzils mit Metaphenylendiamin, Diphenylamin, α-Naphtylamin, Naphthionsäure, β-Naphtol-α-disulfosäure und α-Naphtol-α-sulfosäure zu kombiniren.

Durch Diazotirung eines der oben genannten Farbstoffe und durch Kombination dieses neuen Diazoderivats mit β-Naphtol-β-monosulfosäure, β-Naphtol-α-disulfosäure, α-Naphtol-α-sulfosäure, Resorcin oder Phenol werden weitere Farbstoffe erhalten.

Der Farbstoff, welcher das Ausgangsprodukt bildet, soll als „primärer Azofarbstoff" und diejenigen Farbstoffe, welche hieraus resultiren, als „sekundäre Azofarbstoffe" bezeichnet werden.

Darstellung von sekundären Azofarbstoffen. Der primäre Azofarbstoff, welcher durch Kombination des reducirten und diazotirten, kondensirten Dinitrobenzils mit α-Naphtylamin erhalten wird, ist ein unlöslicher Farbstoff; 18,15 kg dieses primären Azofarbstoffes werden in 4000 Liter Wasser suspendirt und in der Kälte mit 46,8 Liter einer Lösung von salpetrigsaurem Natron von 31 Proc. und 37,5 Liter käuflicher Salzsäure diazotirt.

Die so erhaltene Diazoverbindung löst sich in alkalischer Flüssigkeit nicht mit rother Farbe, wie die primäre Verbindung, auch zeigt sie eine viel grössere Beständigkeit; in Wasser ist sie nur sehr wenig löslich.

Diese Diazoverbindung lässt man in eine alkalische Lösung von 45,9 kg β-Naphtol-α-disulfosäure, in 700 Liter Wasser gelöst, einfliessen. Man rührt sechs Stunden hindurch um und setzt etwas Kochsalz hinzu. Der vollkommen unlösliche Farbstoff wird abfiltrirt und getrocknet. Man gewinnt auf diese Weise einen violettbläulichen Farbstoff, welcher in Wasser leicht löslich ist.

Ersetzt man die β-Naphtol-α-disulfosäure, so erhält man 1. mit 33,7 kg α-Naphtol-α-sulfosäure einen Farbstoff, welcher blauer als der vorhergehende ist; 2. mit 33,7 kg β-Naphtol-β-monosulfosäure einen violettrothen Farbstoff; 3. mit 16,5 kg Resorcin einen violetten Farbstoff; 4. mit 14 kg Phenol einen braungelblichen Farbstoff.

Alle diese Farbstoffe sind in Wasser leicht löslich und besitzen die Eigenschaft, Baumwolle im alkalischen Bade, Wolle und Seide zu färben und mit den verschiedenen, in der Färberei allgemein gebräuchlichen Beizen oder Salzen lebhafter zu werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, darin bestehend, dass man den nach Patent Nr. 44269 aus Dinitrobenzil, nach dessen Reducirung und Diazotirung, und α-Naphtylamin dargestellten Körper diazotirt und dessen Diazoverbindung kombinirt mit β-Naphtol-β-monosulfosäure, β-Naphtol-α-disulfosäure, α-Naphtol-α-sulfosäure, Resorcin oder Phenol.

D. R.-P. Nr. 45806 vom 8. Juni 1888. — Kalle und Co. — Verfahren zur Darstellung von mono- und dialkylirten Amidobenzhydrolen.

Die einzige bisher bekannt gewordene Methode zur Gewinnung von alkylirten Amidobenzhydrolen ist die der Reduktion der entsprechenden Ketonbasen.

Auf diesem Wege geschieht die Darstellung der tetraalkylirten Diamidobenzhydrole nach dem D. R.-P. Nr. 27032.

Das vorliegende Verfahren zur Darstellung solcher Hydrolbasen beruht auf der direkten Vereinigung gleicher Moleküle der aromatischen Aldehyde mit aromatischen Aminen, z. B.:

$$C_6H_5CHO + C_6H_5N(CH_3)_2 = C_6H_5CH(OH)C_6H_4{-}N(CH_3)_2.$$

Während die aromatischen Aldehyde mit den aromatischen Basen bei Gegenwart von Chlorzink oder anderen wasserentziehenden Mitteln Leukobasen des Triphenylmethans liefern, indem 1 Mol. des Aldehyds mit 2 Mol. der Base in Reaktion tritt, findet eine Vereinigung des Aldehyds und der Base zu gleichen Molekülen statt, wenn die Basen mit den Aldehyden bei Gegenwart überschüssiger Mineralsäuren erwärmt werden.

Die Verwendung von Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure als Kondensationsmittel ergab das günstigste Resultat. Die Hydrolbildung findet nur statt, wenn ein Ueberschuss von Säure angewandt wird. Derselbe darf ebenso wie die Verdünnung innerhalb weiter Grenzen schwanken. So genügen 5 Thle. Salzsäure auf 1 Thl. Aldehyd, um bei Gegenwart eines Amins die Bildung der Hydrolbase herbeizuführen; doch ist es zur Erzielung reiner Produkte zweckmässig, einen grösseren Ueberschuss zu wählen, nämlich auf 1 Thl. Aldehyd 20 Thle. Salzsäure von 21° B. oder 20 Thle. Schwefelsäure von 66° B., welche mit ungefähr dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist.

Die Hydrolbasen sind die direkten Einwirkungsprodukte der Aldehyde auf die Amine und verdanken ihre Entstehung nicht etwa einer Spaltung zuerst gebildeter Leukobasen.

Darstellung des Paranitrodimethylamidobenzhydrols. 15,1 kg Paranitrobenzaldehyd, 12,1 kg Dimethylanilin und 300 kg Salzsäure von 21° B. werden ca. 40 Stunden lang auf 100° erhitzt. Alsdann wird mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und die Flüssigkeit nach dem Erkalten filtrirt. Die Lösung wird neutralisirt und das in gelben Flocken ausgeschiedene Paranitrodimethylamidobenzhydrol abfiltrirt. Die reine Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 95°. Das Paranitrodimethylamidobenzhydrol liefert bei der Reduktion unsymmetrisches Dimethyldiamidobenzhydrol, welches eine dem von Michler und Dupertius (Ber. IX, 1900) beschriebenen Tetramethyldiamidobenzhydrol sehr ähnliche Verbindung ist und mit diesem Körper die Eigenschaft gemein hat, sich in Eisessig mit intensiv blauer Farbe zu lösen.

Sowohl aus dem Paranitrodimethylamidobenzhydrol als auch aus dem Dimethyldiamidobenzhydrol werden bei der Kondensation mit primären, sekundären und tertiären Aminen Derivate des Triphenylmethans erhalten. So entsteht aus Paranitrodimethylamidobenzhydrol und Dimethylanilin das von O. Fischer (Ber. XIV, 2526) beschriebene, bei 176 bis 177° schmelzende Paranitroleukomalachitgrün.

Die aus Paranitrodimethylamidobenzhydrol gewonnenen Nitroleukobasen gehen bei der Reduktion in die entsprechenden Amidoverbindungen über, welche mit den durch Kondensation des Dimethyldiamidobenzhydrols mit den gleichen Aminen entstehenden Basen identisch sind. Die Leukobasen liefern bei der Oxydation Farbstoffe; die aus den Nitroleukobasen entstehenden färben grün, die aus den Amidoleukobasen rothviolett bis rein blau.

Dargestellt wurden folgende Hydrolbasen:

Aus 15,1 kg Paranitrobenzaldehyd und 12,1 kg Dimethylanilin ein Hydrolderivat vom Schmelzpunkt 95°; laut vorhergehendem Beispiel und in entsprechender Behandlung:

aus 15,1 kg Paranitrobenzaldehyd und
14,9 „ Diäthylanilin ein Hydrolderivat vom Schmelzpunkt . . . . 92°,
„ 15,1 „ Paranitrobenzaldehyd und
10,7 „ Monomethylanilin ein Hydrolderivat vom Schmelzpunkt . . 108°,
„ 15,1 „ Paranitrobenzaldehyd und
12,1 „ Monoäthylanilin ein Hydrolderivat vom Schmelzpunkt . . . 99°,
„ 15,1 „ Metanitrobenzaldehyd und
12,1 „ Dimethylanilin ein Hydrolderivat vom Schmelzpunkt . . . 74°,
„ 15,1 „ Metanitrobenzaldehyd und
14,9 „ Diäthylanilin ein Hydrolderivat vom Schmelzpunkt . . . . 65°,
„ 10,6 „ Benzaldehyd und
12,1 „ Dimethylanilin ein Hydrolderivat vom Schmelzpunkt . . . 70°.

Diese Hydrolbasen sind sämmtlich in Wasser unlösliche, in Alkohol sehr leicht lösliche, krystallisirte Körper. Die Hydrolbasen aus Benzaldehyd sind farblos, die aus den nitrirten Benzaldehyden gelb gefärbt. Mit Säuren liefern sie sämmtlich in der Kälte farblose Lösungen, welche beim Erwärmen gelb werden. Mit Aminen lassen sie sich leicht zu Leukobasen des Triphenylmethans vereinigen.

Patentanspruch: Herstellung alkylirter Amidobenzhydrole durch Kondensation aromatischer Aldehyde mit sekundären und tertiären aromatischen Aminen bei Gegenwart überschüssiger Mineralsäuren und zwar:

von Paranitrobenzaldehyd mit Dimethylanilin,
„ „ „ Diäthylanilin,
„ „ „ Monomethylanilin,
„ „ „ Monoäthylanilin,
„ Metanitrobenzaldehyd „ Dimethylanilin,
„ „ „ Diäthylanilin,
„ Benzaldehyd „ Dimethylanilin.

Zu Band II, Seite 1060: D. R.-P. Nr. 45827 vom 30. November 1887; 2. Zusatz zu Patent Nr. 44209. — Leopold Cassella und Co. — Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Oxydiphenylbasen.

Ersetzt man in dem Verfahren des Hauptpatentes die p-Phenolsulfosäure durch die o-Kresol-p-sulfosäure, so gelangt man zunächst zu der Benzolazoorthokresolsulfosäure und der Toluolazoorthokresolsulfosäure, welche mit den analogen Körpern des Hauptpatentes grosse Aehnlichkeit zeigen. Werden

diese mit Reduktionsmitteln behandelt, so gehen sie in die Sulfosäuren des Diamidooxytolylphenyls, beziehungsweise des Diamidooxyditolyls über. Diese Sulfosäuren werden durch Erhitzen mit Wasser in die Sulfate der entsprechenden Basen verwandelt.

Durch Einführung von Alkylresten in das Hydroxyl der Benzol- bezw. Toluolazoorthokresolsulfosäure gelangt man zu Aethern, welche durch Einwirkung von Reduktionsmitteln die Aether der Diamidooxytolylphenylsulfosäure und der Diamidooxyditolylsulfosäure liefern. Diese Körper gehen beim Erhitzen mit Wasser in die Sulfate der Aether des Diamidooxytolylphenyls und des Diamidooxyditolyls über.

Indem die Kresolsulfosäure an die Stelle der Phenolsulfosäure tritt, erleiden die Arbeitsbedingungen keine Veränderung.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Hauptpatentes Nr. 44209, indem an Stelle der im Anspruch 1 desselben genannten Methyl- und Aethyläther der Benzolazo-p-phenolsulfosäure die entsprechenden Aether der Benzolazo-o-kresol-p-sulfosäure und der Toluolazo-o-kresol-p-sulfosäure mit Reduktionsmitteln behandelt und die so erhaltenen Amidosulfosäuren, wie im Anspruch 2 des Hauptpatentes in die Sulfate der entsprechenden Basen durch Erhitzen mit Wasser über 100° übergeführt werden.

Zu Band I, Seite 202: D. R.-P. Nr. 45940 vom 17. Mai 1888. — Georg Carl Zimmer. — Verfahren zur Herstellung von Phenyl-β-naphtylaminmonosulfosäure.

Phenyl-β-naphtylamin wird durch Schwefelsäure bei 100° in Trisulfosäure verwandelt (Streiff, Anm. 209, 100). Die Bildung einer Monosulfosäure in glattem Process wird nach meiner Erfahrung bei Anwendung gewöhnlicher Schwefelsäure weder durch Reduktion der Temperatur noch der Säuremenge erreicht. Während bei höherem Erhitzen (Backverfahren) eine tiefer greifende Zersetzung stattfindet, bildet sich durch Einwirkung von Schwefelsäure bei 75 bis 125° stets ein Gemenge von Sulfosäuren. Die unten beschriebene Monosulfosäure ist in demselben in wechselnden Mengen enthalten, lässt sich jedoch nur durch umständliche Verfahren rein erhalten.

Erfinder hat gefunden, dass bei Einwirkung von Schwefelsäuremonohydrat oder schwach rauchender Säure auf Phenyl-β-naphtylamin bei niederer Temperatur vorwiegend (90 bis 95 Proc.) eine einheitliche Monosulfosäure entsteht.

Man erhitzt z. B. 1 Thl. Phenylnaphtylamin (Merz und Weith, Ber. XIII, 1300) mit 3 bis 4 Thln. Säure genannter Koncentration kurze Zeit auf ca. 25 bis 45°. Nach beendeter Sulfurirung wird das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen und die ausgeschiedene und von der Lauge getrennte Sulfosäure in bekannter Weise in Salze übergeführt.

Das Natronsalz ist in 5 bis 6 Thln. siedendem Wasser löslich und krystallisirt in silberglänzenden Blättchen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. In kaltem Wasser ist es schwer löslich (ca. 3 Proc.), durch Kochsalz wird dasselbe aus einer wässerigen Lösung ausgefällt; auch die Gegenwart freier Alkalien oder von Soda beeinträchtigt die Löslichkeit. Von Sprit (85 bis 90 Proc. Tr.) wird das Natronsalz völlig gelöst. Die spirituöse Lösung zeigt eine charakteristische, lasurblaue Fluorescenz.

Durch Baryt-, Blei-, Kupfer- und Silbersalze werden aus der Lösung des Natronsalzes die entsprechenden Verbindungen der Phenyl-β-naphtylaminmonosulfosäure niedergeschlagen.

Die freie Sulfosäure fällt beim Ansäuern einer koncentrirten, heissen Lösung des Natronsalzes als krystallinischer, sandiger Niederschlag; sie ist in Wasser etwas löslich und kann durch Umkrystallisiren in feinen Krystallen erhalten werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung einer Monosulfosäure des Phenyl-β-naphtylamins, deren Natriumsalz mit 2 Molekülen Wasser krystallisirt und in Spiritus löslich ist, durch kurzdauernde Einwirkung von 3 bis 4 Thln. Schwefelsäurehydrat oder schwach rauchender Schwefelsäure auf 1 Thl. Phenyl-β-naphtylamin bei 25 bis 45° C.

Zu Band II, Seite 250: D. R.-P. Nr. 45994 vom 1. Juni 1888. — K. Oehler. — Verfahren zur Darstellung neuer Disazofarbstoffe aus Amidophenol- sowie Amidokresolsulfosäuren und α-Naphtylamin und Verwendung derselben zur Herstellung von Wolle violett, blau und schwarz färbenden Tetrazofarbstoffen.

Die Erfindung besteht in der Darstellung neuer Dis- und Tetrazofarbstoffe aus den Sulfosäuren der Amidophenole und Amidokresole, indem 1. die Diazoverbindungen besagter Sulfosäuren mit α-Naphtylamin unter Bildung von Disazofarbstoffen von der allgemeinen Formel

$$C_xH_{2x-9}\begin{cases}OH\\SO_3H\\N{=}N{-}C_{10}H_6{-}NH_2\end{cases}$$

vereinigt werden, und 2. diese Farbstoffe, die als Zwischenprodukte bezeichnet werden, nochmals diazotirt werden und dann durch Kombination mit α- und β-Naphtolsulfosäuren die neuen Tetrazofarbstoffe liefern. Sämmtliche Farbstoffe dieser Klasse zeichnen sich durch grosse Lichtechtheit aus.

A. Farbstoffe aus Amidophenolsulfosäuren. 1. Darstellung des Farbstoffs aus Amidoparaphenolsulfosäure, α-Naphtylamin und R-Salz. (D. R.-P. Nr. 3229.) Eine mit 7 kg Natriumnitrit versetzte wässerige Lösung von 21,5 kg amidoparaphenolsulfosaurem Natron wird bei gewöhnlicher Temperatur langsam in überschüssige Salzsäure eingegossen. Nach vollendeter Bildung der Diazoverbindung giebt man zu der erhaltenen, gelblichbraunen Flüssigkeit eine Lösung von 20 kg salzsaurem α-Naphtylamin.

Die anfangs klare Mischung trübt sich nach einiger Zeit unter Abscheidung der Farbstoffsäure: $C_6H_3(OH)(SO_3H)N = NC_{10}H_6(NH_2)$.

Bei gewöhnlicher Temperatur und in stark verdünnter Lösung vollzieht sich die Kombination langsam und nimmt einige Tage in Anspruch; durch Erwärmen der Reaktionsmasse auf 40 bis 50° wird die Bildung des Zwischenproduktes beschleunigt. Sobald eine filtrirte Probe nach einigem Stehen oder bei gelindem Erwärmen keine Ausscheidung mehr liefert, ist die Kombination beendet. Der tief dunkelgrün gefärbte, krystallinische Niederschlag, der sich in Ammoniak mit braunoranger Farbe, in koncentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe löst, wird abfiltrirt und mit Wasser, worin er

unlöslich ist, ausgewaschen; darauf wird er noch feucht in 10 kg 17 procentigem Ammoniak gelöst. Zu dieser Lösung giebt man 7 kg Natriumnitrit und giesst das Ganze in mit Eis auf 0° gehaltene Salzsäure. Die zunächst sich ausscheidenden, schwärzlichen Flocken des Zwischenproduktes verändern mit der langsam fortschreitenden Diazotirung nach und nach ihre Farbe und erscheinen schliesslich rein blau. Sobald dieses geschehen ist, führt man die Schlusskombination aus, indem man die Diazoverbindung in eine stets alkalisch gehaltene, mit Eis gekühlte Lösung von 38 kg R-Salz einträgt. Der Farbstoff bildet sich rasch und scheidet sich als schwarzer Niederschlag ab. Er wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Zur Reinigung kann man ihn aus Wasser umlösen. Von koncentrirter Schwefelsäure wird er mit blauer Farbe gelöst. Wolle wird durch den Farbstoff je nach der Stärke der Färbung violett bis violettschwarz gefärbt.

2. u. 3. Darstellung der Farbstoffe aus Amidoparaphenolsulfosäure, α-Naphtylamin und Schäffer'scher β-Naphtolsulfosäure, resp. α-Naphtolsulfosäure. (Es ist unter dieser Bezeichnung die Säure gemeint, welche nach Neville und Winther aus Naphthionsäure entsteht.) Man verfährt genau nach Beispiel 1, abgesehen davon, dass man bei der Schlusskombination an Stelle von 38 kg R-Salz 28 kg Schäffer'sches β-naphtolsulfosaures Natron, resp. ebenso viel α-naphtolsulfosaures Natron verwendet.

Der erste dieser beiden Farbstoffe bildet ein bronzeglänzendes Pulver, welches sich in Wasser mit violetter Farbe löst; in dieser Lösung bewirkt Ammoniak einen Farbumschlag ins Blauviolette. In koncentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff grün.

Der zweite Farbstoff ist dem ersten in seinen Reaktionen sehr ähnlich.

B. Farbstoffe aus Amidoorthokresolsulfosäuren. 1. Farbstoffe aus der Amidoorthokresolparasulfosäure. a) Darstellung des Zwischenproduktes. Wenn Orthokresol in der Wärme sulfurirt wird, so entsteht nach Hantke (Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft 1887, 3209) die Orthokresolparasulfosäure. Aus dieser Säure kann man mit Hülfe der Kolb'schen Methode der Nitrirung von Paraphenolsulfosäure (Beilstein's Handbuch, 2 Aufl., Bd. II, S. 540) eine Nitroorthokresolparasulfosäure darstellen, deren Kaliumsalz in dunkelfleischfarbenen, zu Warzen vereinigten, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln krystallisirt.

Reduktionsmittel, wie z. B. Eisen und Salzsäure oder Schwefelnatrium führen die Nitrosulfosäure in eine Amidosulfosäure über, welche aus Wasser, in dem sie in der Kälte schwer löslich ist, in derben Nadeln krystallisirt. Eisenchlorid färbt eine verdünnte, wässerige Lösung derselben auf kurze Zeit violettroth.

Zur Darstellung des erforderlichen Zwischenproduktes des Amidoorthokresolparasulfosäureazo-α-naphtylamins verfahre ich, wie es im Beispiel A. 1. für die Gewinnung des Amidoparaphenolsulfosäureazo-α-naphtylamins angegeben wurde; als Ersatz für 21,5 kg amidoparaphenolsulfosaures Natron kommen 23 kg amidokresolsulfosaures Natron zur Verwendung. Das Zwischenprodukt bildet dunkelgrüne Krystalle, die sich in Ammoniak mit bräunlichgelbrother, in koncentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe lösen.

b) Darstellung der Farbstoffe aus dem oben beschriebenen Zwischenprodukte und Schäffer'scher β-Naphtolsulfosäure, resp. R-Salz und α-Naphtolsulfosäure. Behufs Diazotirung

des Zwischenproduktes löst man 36 kg desselben in 10 kg 17 procentigem Ammoniak und 1000 kg Wasser, versetzt die Flüssigkeit mit 7 kg Natriumnitrit und giesst das Ganze in mit Eis gekühlte, verdünnte Salzsäure (21 kg Salzsäure von 22,5° B. und 500 kg Wasser). Nach circa vier Stunden hat sich die Diazotirung vollzogen und man kann die Schlusskombination ausführen. Dazu gebraucht man vom Schäffer'schen β-naphtolsulfosauren Natron 28 kg, vom α-naphtolsulfosauren Natron ebenso viel und von R-Salz 38 kg.

C. Farbstoffe aus der Amidoazoparakresolsulfosäure. Das Verfahren ist genau dasselbe, wie bei den Farbstoffen aus Orthokresolsulfosäure (siehe Abschnitt B.). Es finden dabei auch ganz dieselben Naphtolsulfosäuren Anwendung. Die Eigenschaften der hierher gehörigen, bislang noch nicht beschriebenen Verbindungen sind folgende:

Die beim Nitriren von Parakresolsulfosäure entstehende Nitrosulfosäure (wahrscheinlich schon von Armstrong und Field, Ber. 6, 974 erhalten) liefert ein in Wasser schwer lösliches Kalisalz, welches in glänzenden, gelben Nadeln krystallisirt.

Die Amidoparakresolsulfosäure bildet farblose, derbe Nadeln, ist in kaltem Wasser schwer löslich und wird in verdünnter, wässeriger Lösung durch Eisenchlorid schwach grünlich gefärbt. Ihre Diazoverbindung ist in Wasser leichter löslich als die Säure selbst. Das Zwischenprodukt erscheint in Form kleiner, dunkelgrüner Krystalle, die sich in koncentrirter Schwefelsäure mit violettrother Farbe lösen; sein Ammoniumsalz krystallisirt in braunen, glänzenden Blättchen. Die Diazoverbindung des Zwischenproduktes ist braunroth gefärbt und giebt mit verdünntem Ammoniak eine grünliche Lösung, die sich nach kurzer Zeit roth färbt.

Die Eigenschaften der in B. und C. aufgeführten Farbstoffe sind in nebenstehender Tabelle zusammengestellt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von neuen Disazofarbstoffen durch Einwirkung der Diazoverbindungen der Amidoparaphenol-, der Amidoorthokresol- und Amidoparakresolsulfosäuren auf α-Naphtylamin und Verwendung dieser sogenannten Zwischenprodukte zur Darstellung von neuen Tetrazofarbstoffen, indem dieselben mit der Schäffer'schen β-Naphtolsulfosäure, mit R-Salz und mit α-Naphtolsulfosäure kombinirt werden.

Zu Band II, Seite 1060: D. R.-P. Nr. 46134 vom 12. Oktober 1887. — Leopold Cassella und Co. — Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus ätherificirten Oxydiphenylbasen und deren Sulfosäuren.

Wie in der Patentschrift Nr. 44209 angegeben ist, lassen sich die Aether des Diamidooxydiphenyls und des Diamidooxyphenyltolyls in Tetrazoverbindungen überführen, welche, mit Aminen oder Phenolen kombinirt, eine Reihe von Azofarbstoffen liefern.

Diese Farbstoffe zeichnen sich durch Echtheit, Intensität, sowie durch Affinität zur Baumwollfaser aus. In Folge der unsymmetrischen Struktur, welche die genannten Basen besitzen, lassen sich besonders dadurch neue technische Effekte erzielen, dass man die beiden Azogruppen mit zwei verschiedenartigen Körpern verbindet.

Eigenschaften	Farbstoffe aus Amidoorthokresolparasulfosäure und			Farbstoffe aus Amidoparakresolparasulfosäure und		
	Schäffer'sche β-Naphtolmonosulfosäure	R-Salz	α-Naphtolsulfosäure von Neville und Winther	Schäffer'sche β-Naphtolmonosulfosäure	R-Salz	α-Naphtolsulfosäure von Neville und Winther
Farbe des festen Farbstoffs	Grünlichschwarz mit Metallglanz	Bräunlichviolett mit Metallglanz	Bräunlichschwarz mit Metallglanz	Grünlichschwarz mit Metallglanz	Dunkelbraun mit Bronzeglanz	Dunkelgrün mit Metallglanz
Farbe der Lösung desselben	Rothviolett	Blauviolett	Blauviolett	Blauviolett	Ebenso	Violett
Dieselbe nach Zusatz von Ammoniak	Blauviolett	Blau	Rothviolett	Blau	Ebenso	Ebenso
Dieselbe mit Zusatz von Salzsäure	Rothviolett	Blauviolett	Rothviolett	Ausscheidung dunkelvioletter Flocken	Ausscheidung violetter Flocken	Violett
Reaktion mit koncentrirter Schwefelsäure	Dunkelgrün	Ebenso	Ebenso	Dunkelgrün	Ebenso	Ebenso

a) Gelbe Farbstoffe erhält man aus dem Phenol, dessen Sulfo- und Karbonsäuren, dem Kresol, sowie aus Anilin, Toluidin und deren Monosulfosäuren.

Beispiel 1. 22,8 kg Aethoxybenzidin werden unter Zusatz von 60 kg Salzsäure in Wasser gelöst und mit 14 kg salpetrigsaurem Natron versetzt. die gebildete Tetrazoverbindung ist leicht löslich. Man lässt dieselbe in eine Lösung von 32 kg salicylsaurem Natron, die mit Natronlauge alkalisch gehalten wird, einfliessen. Nach circa zwölfstündigem Stehen filtrirt man den ausgeschiedenen gelben Farbstoff ab. Derselbe löst sich leicht in Wasser.

Beispiel 2. 21,4 kg Methoxybenzidin werden wie oben diazotirt und mit einer neutral gehaltenen Lösung von 17,4 kg Sulfanilsäure vermischt. Sobald keine freie Tetrazoverbindung mehr nachweisbar, setzt man zu dem gelben Niederschlag eine Lösung von 10 kg Phenol oder 11 kg Kresol in Natronlauge gelöst. Der sofort gebildete Farbstoff färbt ähnlich dem eben beschriebenen.

b) Rothe Farbstoffe bilden sich, wenn man die Tetrazoverbindungen unserer neuen Basen mit α- oder β-Naphtylamin, deren Mono- und Disulfosäuren kombinirt.

Beispiel 3. 22,8 kg Diamidomethoxyphenyltolyl werden diazotirt. diese Tetrazoverbindung mit einer Lösung von 50 kg F-naphtylaminsulfosaurem Natron gemischt und mit essigsaurem Natron neutralisirt. Nach kurzem Stehen ist der Farbstoff fertig gebildet. Er ist gut wasserlöslich und färbt Baumwolle bläulichroth; oder:

Beispiel 4. Die Tetrazoverbindung aus 22,8 kg Aethoxybenzidin wird mit 25 kg naphthionsaurem Natron zu einem in Wasser unlöslichen Zwischenprodukt in neutraler Lösung vereinigt, dieses abfiltrirt und in eine verdünnte Lösung von 18 kg salzsaurem β-Naphtylamin eingetragen. Nach zwölfstündigem gutem Rühren ist die Bildung des Farbstoffs vollendet. Derselbe färbt auf Baumwolle ein schönes, blaustichiges Roth.

c) Orangerothe Farbstoffe entstehen, wenn man ein Aequivalent der Tetrazoverbindungen der in Rede stehenden Basen mit einem Aequivalent der unter a) genannten Körper und einem Aequivalent der unter b) genannten Körper verbindet.

Beispiel 5. Die Tetrazoverbindung aus 25,2 kg Diamidoäthoxyphenyltolyl wird mit 25 kg Naphthionsäure zu einem unlöslichen Produkt vereinigt. Auf Zusatz von 10 kg Phenol und nachdem man mit Lauge alkalisch gemacht hat, bildet sich sofort ein schön orangerother Niederschlag.

d) Blaue Farbstoffe entstehen, wenn man die Tetrazoderivate auf α- und β-Naphtol, deren Mono- und Disulfosäuren einwirken lässt.

Beispiel 6. 25,2 kg Diamidoäthoxyphenyltolyl werden diazotirt und diese Lösung der Tetrazoverbindung in eine mit Soda alkalisch gehaltene Lösung von 50 kg α-naphtol-α-monosulfosaurem Natron eingetragen. Es entsteht sofort ein prachtvoll blauer, leicht löslicher Farbstoff; oder:

Beispiel 7. Die wie im vorigen Beispiel erhaltene Tetrazoverbindung wird mit einer Lösung von 36 kg β-naphtoldisulfosaurem Natron (R) sauer vermischt und dann mit Soda neutralisirt. Es bildet sich ein dunkelrother Körper, der mit einer Lösung von 25 kg α-naphtol-α-monosulfosaurem Natron unter Bildung eines grünblauen Farbstoffs reagirt.

e) Zu bordeauxrothen bis violetten Farbstoffen gelangt man, wenn man ein Aequivalent der neuen Basen mit einem Aequivalent der unter d) und einem Aequivalent der unter a) und b) genannten Körper kombinirt.

Beispiel 8. Tetrazoäthoxydiphenyl aus 22,8 kg Base lässt man auf 18 kg m-amidobenzolsulfosaures Natron einwirken; der entstehende unlösliche Körper wirkt auf 25 kg β-naphtolmonosulfosaures Natron unter Bildung eines bordeauxrothen Farbstoffs ein.

Beispiel 9. Die wie im vorigen Beispiel erhaltene Tetrazoverbindung lässt man auf 25 kg Naphthionsäure einwirken und fügt dann eine Lösung von 25 kg α-naphtol-α-sulfosaurem Natron hinzu. Es entsteht ein violetter Farbstoff.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen[1]) durch Einwirkung der Aether des Tetrazooxydiphenyls und des Tetrazooxyphenyltolyls auf:

a) Phenol, Salicylsäure, Phenolsulfosäure, Kresol, Anilin, Toluidin, Anilinmonosulfosäure, Toluidinmonosulfosäure.

b) α- und β-Naphtylamin, deren Mono- und Disulfosäuren.

c) Ein Aequivalent der unter a) und ein Aequivalent der unter b) genannten Körper.

d) α- und β-Naphtol, deren Mono- und Disulfosäuren.

e) Ein Aequivalent der unter d) genannten Körper und ein Aequivalent der unter a) und b) genannten Körper.

Zu Band II, Seite 233: D. R.-P. Nr. 46203 vom 25. Februar 1888; Zusatz zum Patent Nr. 44170. — Dr. R. Nietzki (übertragen an die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning). — Verfahren zur Darstellung gelber und brauner Farbstoffe durch Einwirkung nitrirter Diazoverbindungen auf Oxykarbonsäuren.

Die im Hauptpatent benutzte Salicylsäure kann mit ähnlichem Erfolge durch die aus den drei isomeren Kresolen durch Einwirkung von Kohlensäure erhaltenen Kresotinsäuren ersetzt werden.

Es scheinen überhaupt zur Herstellung der beizenfärbenden Azofarbstoffe alle Oxykarbonsäuren geeignet zu sein, welche die Karboxylgruppe zum Hydroxyl in der Orthostellung enthalten. So giebt die α-Oxynaphtoësäure gerade wie die Salicylsäure und ihre Homologen mit allen nitrirten Diazoverbindungen brauchbare Farbstoffe.

Die wesentliche Eigenschaft dieser Azofarbstoffe ist die, dass sie analog den Alizarinfarbstoffen auf metallische Beizen anfärben.

An folgenden Beispielen sollen die Darstellungsmethoden der verschiedenen Gruppen von Farbstoffen, die hier in Betracht kommen, erläutert werden:

1. Farbstoff aus Paranitranilin und o-Kresotinsäure. 1,38 Thle. Paranitranilin werden in salzsaurer Lösung unter Kühlung mit

---

[1]) Nach diesem Patent hergestellte Farbstoffe werden von Leopold Cassella und Co. unter den Namen **Diaminblau 3 R**, **Diaminblau B**, **Diaminroth N** und **Diamingelb N** in den Handel gebracht.

0,7 Thln. Natriumnitrit diazotirt. Nach vollendeter Diazotirung lässt man diese Flüssigkeit in eine Lösung von 1,56 Thln. o-Kresotinsäure und 4 Thln. calcinirter Soda oder die entsprechende Menge Aetznatron in 20 Thle. Wasser einlaufen. Der Farbstoff wird mit Kochsalz ausgesalzen und durch geeignete Behandlung in Form einer Paste gebracht. Der Farbstoff bildet in trockenem Zustande ein hellbraunes Pulver.

2. Farbstoff aus Paranitranilin und α-Oxynaphtoësäure. Die Diazotirung des Paranitranilins geschieht in oben angegebener Weise. Die Lösung des Diazokörpers lässt man in eine Lösung von 1,9 Thln. α-Oxynaphtoësäure und 4 Thln. calcinirter Soda oder die entsprechende Menge Aetznatron in 20 Thle. Wasser einlaufen. Der ebenfalls mit Kochsalz ausgeschiedene braune Farbstoff wird in Form einer Paste gebracht.

3. Farbstoff aus Metanitranilin und p-Kresotinsäure. 1,38 Thle. Metanitranilin werden in 5 Thln. Salzsäure von 20° B. und 20 Thln. Wasser gelöst. Unter Kühlung werden 0,7 Thle. Natriumnitrit hinzugefügt und nach vollzogener Diazotirung diese Flüssigkeit in eine Lösung von 1,56 Thln. Kresotinsäure und 4 Thln. calcinirter Soda in 20 Thle. Wasser einlaufen lassen. Bei der Kuppelung muss man sorgfältiger verfahren, da diese Farbstoffe schwieriger darzustellen sind. Der Farbstoff bildet ein braunes Pulver.

4. Farbstoff aus m-Nitroparatoluidin (Schmelzpunkt 77,5°) und m-Kresotinsäure. Die Diazotirung geschieht wie bei Metanitranilin. Ebenso die Reaktion zwischen Diazoverbindung und m-Kresotinsäure. Der mit Kochsalz ausgeschiedene Farbstoff ist etwas heller und löst sich leichter als die vorhin beschriebenen Farbstoffe.

Sämmtliche Farbstoffe werden in Form einer Paste in den Handel gebracht.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen 1. durch Einwirkung von Paranitrodiazobenzol, sowie der im Patentanspruch 1 des Hauptpatentes genannten Nitrodiazoverbindungen auf die durch Einwirkung von Kohlensäure auf Ortho-, Meta- und Parakresol, sowie auf das rohe Gemisch dieser Körper (Steinkohlentheerkresol) erhaltenen Kresotinsäuren. 2. Durch Einwirkung derselben Nitrodiazoverbindungen auf α-Oxynaphtoësäure.

Zu Band II, Seite 64: D. R.-P. Nr. 46252 vom 13. Januar 1888. — A. Leonhardt und Co. — Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen[1]) aus Paranitrotoluolsulfosäure.

Aus Paranitrotoluolsulfosäure lässt sich eine Anzahl gelber, oranger bis brauner Farbstoffe herstellen, welche die Eigenschaft haben, Baumwolle direkt ohne Beize alkaliecht zu färben.

Die Bildung dieser Farbstoffe erfolgt in der Weise, dass auf Paranitrotoluolsulfosäure, resp. deren Salze geeignete oxydable, organische oder mineralische Substanzen und freies, kaustisches Alkali in einem lösenden oder vertheilenden Medium in der Wärme einwirken.

---

[1]) Nach diesem Patent hergestellte Farbstoffe werden von A. Leonhard und Co. unter den Namen **Mikadobraun M** und **Mikadoorange** in den Handel gebracht.

Als solche oxydable Körper sind anzuführen: Methylalkohol, Aethylalkohol, Glycerin, Resorcin, Hydrochinon, Orcin, Naphtol, Dioxynaphtalin, Pyrogallussäure, Resorcylsäure, Oxynaphtoësäure, Gallussäure, Tannin und gerbstoffhaltige Substanzen, z. B. Schmak, Mirabolane, Katechu u. s. w., Oxychinolinkarbonsäure, Dioxynaphtalinsulfosäure, schweflige Säure, arsenige Säure, antimonige Säure oder deren Salze.

Das Verfahren, welches zur Darstellung der Farbstoffe angewendet wird, besteht im Allgemeinen darin, dass Paranitrotoluolsulfosäure oder ein Salz dieser Säure unter Zusatz solcher oxydabler Körper in Wasser oder einem der oben genannten flüssigen, oxydablen Medien, z. B. Spiritus, Glycerin, gelöst resp. vertheilt und mit kaustischem Alkali so lange erhitzt wird, bis die Farbstoffbildung beendet ist.

Man hat es in der Hand, durch grösseren oder geringeren Zusatz der genannten oxydablen Körper die neuen Farbstoffe vielfach zu nüanciren.

Als Beispiele für das Verfahren dienen folgende Vorschriften, welche jedoch, dem Wesen des Verfahrens entsprechend, mannigfach modificirbar sind.

Beispiel 1. 10 kg paranitrotoluolsulfosaures Natron — oder eine äquivalente Menge der freien Säure — werden mit ca. 30 Liter Sprit oder Methylalkohol übergossen und in einem mit Rührer und Rückflusskühler versehenen Gefässe angewärmt. Man versetzt nun allmählich mit ca. 8 kg Natronlauge von 40° B. und erwärmt bis zum Kochen.

Der erhaltene Farbstoff wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet; er färbt Baumwolle alkaliecht gelborange.

Beispiel 2. 10 kg paranitrotoluolsulfosaures Natron werden mit circa 20 kg Glycerin erwärmt und die Mischung bei etwa 60° C. mit circa 8 kg Natronlauge von 40° B. allmählich versetzt. Einer etwa eintretenden, heftigen, von starkem Aufwallen begleiteten Reaktion begegnet man durch Einschütten von kaltem Wasser oder durch äussere Abkühlung des Gefässes. Die Farbstoffbildung ist nach kurzer Zeit beendet. Man trägt den erhaltenen dicken Brei nach und nach in circa 100 Liter kochendes Salzwasser ein, welches bis zum Schluss am besten mit Essigsäure sauer zu halten ist. Der so abgeschiedene Farbstoff wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet; er färbt Baumwolle alkaliecht rothorange.

Beispiel 3. 20 kg paranitrotoluolsulfosaures Natron und 4 kg Resorcin werden in 60 Liter heissem Wasser gelöst, 20 kg Natronlauge von 40° B. zugegeben und die Masse bis zur Beendigung der Farbstoffbildung gekocht. Der Farbstoff wird durch Neutralisation mit einer Säure und Zusatz von Kochsalz in bekannter Weise gefällt, er färbt Baumwolle alkaliecht gelbbraun.

Baumwolle ähnlich braun färbende Farbstoffe erhält man, wenn man statt Resorcin eine entsprechende Menge Hydrochinon oder Orcin anwendet.

Beispiel 4. 5 kg α-Naphtol werden in 20 kg Natronlauge von 40° B. und 60 Liter Wasser gelöst, 20 kg paranitrotoluolsulfosaures Natron zugegeben und so lange erhitzt, als sich noch Zunahme der Farbstoffbildung bemerkbar macht. Der Farbstoff, in bekannter Weise abgeschieden, färbt Baumwolle alkaliecht gelbbraun.

Das gleiche Verfahren dient zur Herstellung der Farbstoffe mittelst β-Naphtol, Dioxynaphtalin und dessen Sulfosäure, Pyrogallussäure, Resorcylsäure, Oxynaphtoësäure, Gallussäure, Tannin und gerbstoffhaltige Substanzen, wie Schmak, Mirabolane, Katechu etc., Oxychinolinkarbonsäure.

Sämmtliche erwähnte oxydable Substanzen erzeugen auf Baumwolle braun färbende Farbstoffe, von denen sich nur die mittelst Dioxynaphtalin,

resp. dessen Sulfosäure, Oxynaphtoësäure und Oxychinolinkarbonsäure erzeugten durch eine gelbliche Nüance unterscheiden.

Beispiel 5. 10 kg Natriumsulfit werden in 60 Liter Wasser und 20 kg Natronlauge gelöst, 20 kg paranitrotoluolsulfosaures Natron eingetragen und gekocht. Der dabei erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle alkaliecht orange.

Beispiel 6. 6,5 kg arsenige Säure werden in 150 Liter Wasser und 20 kg Natronlauge gelöst, 20 kg paranitrotoluolsulfosaures Natron zugegeben und so lange erwärmt, als sich dabei noch Farbstoff bildet. Derselbe färbt Baumwolle alkaliecht rothgelb.

Beispiel 7. 20 kg paranitrotoluolsulfosaures Natron werden in 40 Liter Wasser gelöst, mit einer Lösung von 6 kg Brechweinstein in 12 Liter heissem Wasser und 14 kg Natronlauge von 40° B. versetzt und bis zur Fertigbildung des Farbstoffes gekocht. Nach der Neutralisation durch eine Säure schlägt man den Farbstoff durch Kochsalz nieder. Derselbe färbt Baumwolle alkaliecht gelb bis orange.

Statt Natronlauge lässt sich in dem durch obige Beispiele gezeigten Verfahren auch festes Aetznatron oder Kali, auch Aetzbaryt anwenden, ferner kann die Operation auch in geschlossenem Gefäss unter Druck vorgenommen werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von alkaliechten Farbstoffen, welche Baumwolle ohne Beize gelb, orange bis braun färben, durch Einwirkung folgender oxydabler Körper: Methylalkohol, Aethylalkohol, Glycerin, Resorcin, Hydrochinon, Orcin, Naphtol, Dioxynaphtalin, Pyrogallussäure, Resorcylsäure, Oxynaphtoësäure, Gallussäure, Tannin und andere gerbstoffhaltige Substanzen wie Schmak, Mirabolane, Katechu, Oxychinolinkarbonsäure, Dioxynaphtalinsulfosäure, schweflige Säure, arsenige Säure, antimonige Säure und deren Salze und fixer Alkalien, auf p-Nitrotoluolsulfosäure in der Wärme.

Zu Band I, Seite 629: D. R.-P. Nr. 46307 vom 16. August 1888. — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. — Verfahren zur Darstellung von α-Naphtol-α-monosulfosäure aus Naphthionsäure.

Es hat sich gezeigt, dass die Amidogruppe der Naphthionsäure durch Behandlung mit Alkali bei hoher Temperatur durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird:

$$C_{10}H_6 \left\{ \begin{matrix} [\alpha] SO_3Na \\ [\alpha] NH_2 \end{matrix} \right. + NaOH = C_{10}H_6 \left\{ \begin{matrix} [\alpha] SO_3Na \\ [\alpha] ONa \end{matrix} \right. + NH_3.$$

Diese Umwandlung kann durch Schmelzen eines Salzes der Naphthionsäure mit Alkali oder durch Erhitzen des betreffenden Salzes mit Alkalilauge unter Druck geschehen.

Beispiel: 100 kg krystallisirtes Naphthionsalz und 100 kg Natronlauge von 50 Proc. NaOH werden im Autoklaven acht bis zehn Stunden auf 240 bis 260° unter Druck erhitzt. Nach dem Erkalten wird die stark nach Ammoniak riechende Krystallmasse in 750 Liter heissem Wasser gelöst, das Ammoniak durch Kochen vertrieben und die alkalische Lösung des α-naphtolsulfosauren Natriums mit Salzsäure neutralisirt.

Die Lösung kann nun entweder direkt zur Farbstofffabrikation benutzt werden, oder es wird durch Sättigen mit Kochsalz das in Salzlösung schwer lösliche saure Natriumsalz der α-Naphtolsulfosäure in weissen, krystallinischen Massen abgeschieden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von α-Naphtol-α-sulfosäure aus Naphthionsäure durch Schmelzen der Salze der letzteren mit Alkali oder durch Erhitzen dieser Salze mit Alkalilauge unter Druck bei Temperaturen über 200°.

Zu Band II, Seite 353: D. R.-P. Nr. 46321 vom 18. März 1888. — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. — Verfahren zur Darstellung von neuen Baumwolle direkt färbenden Hydrazinfarbstoffen aus Dihydrazinstilbendisulfosäure und Dihydrazindiphenyldisulfosäure.

Die Erfindung besteht darin, dass die Hydrazine aus denjenigen Tetrazoverbindungen, welche mit Aminen und Phenolen, bezw. deren Sulfosäuren und Karbonsäuren substantive Baumwollfarbstoffe liefern, mit Aldehyden und Ketonen sich zu Farbstoffen kondensiren lassen, welche Wolle und ungebeizte Baumwolle direkt im neutralen Glaubersalzbade färben.

Zu diesen Hydrazinen werden gerechnet die durch Reduktion aus Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl, Tetrazodiphenolmethyläther, Tetrazodiphenoläthyläther, Tetrazostilben oder deren Sulfosäuren erhaltenen Substanzen.

Von Aldehyden oder Ketonen kommen in Betracht: Benzaldehyd, Nitrobenzaldehyd, Zimmtaldehyd, Benzylidenaceton, Benzil, Isatin, Methylisatin, Phenanthrenchinon, Dioxyweinsäure, bezw. Sulfosäuren dieser Körper.

Als Beispiel seien im Folgenden einige Substanzen aufgeführt, welche aus dem Hydrazin der Stilbendisulfosäure erhalten wurden.

Dieses bisher noch nicht beschriebene Hydrazin, welches die Zusammensetzung

$$\begin{array}{l} CH-C_6H_3\begin{cases} NH.NH_2 \\ SO_3H \end{cases} \\ \| \\ CH-C_6H_3\begin{cases} SO_3H \\ NH.NH_2 \end{cases} \end{array}$$

besitzt, wird in folgender Weise hergestellt:

100 kg Diamidostilbendisulfosäurepaste von 50 Proc. Trockengehalt werden in 1000 Liter Wasser fein vertheilt und nach Zusatz von 50 kg roher Salzsäure mit einer Auflösung von 19 kg Natriumnitrit in 80 Liter Wasser in die Tetrazoverbindung umgewandelt. Lässt man sodann hierzu eine Auflösung von 125 kg Zinnchlorür in 160 kg Salzsäure unter starker Abkühlung und gutem Umrühren langsam einfliessen, so geht die Umwandlung der Tetrazoverbindung allmählich vor sich und wird schliesslich nach mehrstündigem Stehen durch Aufkochen des Gemenges zu Ende geführt. Das in Wasser fast unlösliche Hydrazin wird sodann abfiltrirt, ausgewaschen und direkt verwendet oder zunächst getrocknet und gepulvert.

Die Bildung der Farbstoffe aus der so erhaltenen Dihydrazinstilbendisulfosäure und Aldehyden oder Ketonen vollzieht sich am besten bei Gegenwart von Natriumacetat und geschieht in der Weise, dass man die der Theorie nach erforderlichen Mengen der beiden Komponenten unter Zusatz von essigsaurem Natron in heissem Wasser auflöst. Aus der Lösung scheidet

sich gewöhnlich der Farbstoff beim Erkalten in Krystallen ab. Vollständig lässt er sich meist erst mit Kochsalz niederschlagen.

Farbstoffe aus Dihydrazinstilbendisulfosäure. 30 kg Dihydrazinstilbendisulfosäure, 20 kg Benzaldehyd und 25 kg essigsaures Natron werden in 1000 Liter kochendem Wasser aufgelöst, die Lösung kurze Zeit erhitzt und mit Kochsalz versetzt, wobei sich der Farbstoff in krystallinischer Form abscheidet. Er färbt Baumwolle direkt grünlichgelb.

Ersetzt man in dem vorstehenden Beispiel die angegebene Menge Benzaldehyd durch 23 kg Nitrobenzaldehyd, 21,5 kg Isatin (bezw. Methylisatin) oder 16,5 kg Dioxyweinsäure, so werden Kondensationsprodukte erhalten, welche Baumwolle ebenfalls direkt im neutralen Glaubersalzbade färben. Und zwar liefert:

m-Nitrobenzaldehyd	ein röthliches Gelb,
o- und p-Nitrobenzaldehyd	„ „ Braun,
Isatin und Methylisatin	„ „ Orange,
Dioxyweinsäure	„ Roth.

Ganz ähnliche Farbstoffe erhält man, wenn in dem obigen Beispiel die daselbst angegebene Menge Benzaldehyd durch 22 kg Zimmtaldehyd, 22 kg Benzylidenaceton, 30 kg Phenanthrenchinon oder 30 kg Benzil ersetzt wird. Auch die auf diese Weise erhaltenen Substanzen färben Baumwolle direkt, und zwar färbt der Farbstoff aus:

Zimmtaldehyd	gelb,
Benzylidenaceton	gelb,
Benzil	gelb,
Phenanthrenchinon	bläulichroth.

Farbstoffe aus Dihydrazindiphenyldisulfosäure. Die aus Benzidin durch Sulfuration hergestellte Benzidindisulfosäure liefert bei der Behandlung mit salpetriger Säure eine Tetrazodiphenyldisulfosäure, aus welcher mit Zinnchlorür eine Dihydrazindiphenyldisulfosäure entsteht. Letztere bildet in feuchtem Zustande eine gelatinöse Masse, welche durch Abpressen, Trocknen und Mahlen in ein feines Pulver übergeführt wird.

Durch Kondensation dieser Säure mit m-Nitrobenzaldehyd entsteht ein Farbstoff, welcher Baumwolle im Glaubersalzbade direkt gelb färbt. Zur Herstellung desselben werden 10 kg der Hydrazinsäure, 10 kg Natriumacetat und 9 kg m-Nitrobenzaldehyd mit 300 Liter Wasser übergossen und das Gemisch allmählich bis zum Kochen gebracht. Hierauf wird auf Zusatz von Kochsalzlösung der Farbstoff ausgesalzen, abfiltrirt, gepresst und getrocknet.

Ersetzt man in diesem Verfahren die angegebene Menge m-Nitrobenzaldehyd durch dieselbe Menge p-Nitrobenzaldehyd, so entsteht ein brauner Farbstoff. Bei Anwendung von 6,3 kg Benzil oder 8 kg Zimmtaldehyd werden gelbe Farbstoffe erhalten.

Die erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich durch Echtheit gegen Alkalien und Säuren aus.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt färbenden Hydrazinfarbstoffen, darin bestehend, dass man die Dihydrazinstilbendisulfosäure mit Benzaldehyd, Nitrobenzaldehyd, Zimmtaldehyd, Benzylidenaceton, Benzil, Isatin (Methylisatin), Dioxyweinsäure oder Phenanthrenchinon und die Dihydrazindiphenyldisulfosäure mit Nitrobenzaldehyd, Zimmtaldehyd oder Benzil kondensirt.

Zu Band II, Seite 256: D. R.-P. Nr. 46238 vom 23. Juni 1888. — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. — Verfahren zur Darstellung von braunen Farbstoffen[1]), welche Baumwolle direkt färben.

Der in der Patentschrift Nr. 44797 beschriebene orangegelbe Farbstoff aus Benzidin, Salicylsäure und Resorcin besitzt die Fähigkeit, sich noch mit einem weiteren Molekül einer Diazoverbindung zu neuen Farbstoffen zu vereinigen, welche Baumwolle direkt braun färben.

Beispiel 1. Man löst 47 kg des Farbstoffes Benzidin<(Salicylsäure, Resorcin) unter Zusatz von 25 kg Natronlauge (40° B.) in 4000 Liter Wasser heiss auf und lässt nach dem Erkalten 20 kg Diazobenzolsulfosäure, welche in circa 600 Liter Wasser vertheilt ist, langsam einlaufen.

Der entstehende, schwer lösliche Farbstoff wird durch Zusatz von Kochsalzlösung vollständig ausgefällt, abgepresst und getrocknet. Er färbt Baumwolle direkt satt gelbbraun.

Beispiel 2. Ersetzt man in Beispiel 1. die angegebene Menge Diazobenzolsulfosäure durch 25 kg diazotirte α-Naphtylaminmonosulfosäure, so entsteht in ganz entsprechender Weise ein Farbstoff, welcher Baumwolle rothbraun färbt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung brauner, Baumwolle direkt färbender Farbstoffe durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure oder α-Diazonaphtalinsulfosäure auf den in der Patentschrift Nr. 44797 beschriebenen Farbstoff: Benzidin<(Salicylsäure, Resorcin).

D. R.-P. Nr. 46333 vom 7. Juli 1888. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Baeyer und Co. — Verfahren zur Darstellung von Merkaptolen[2]).

Von Baumann ist (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XVIII, S. 884) durch Kondensation von Merkaptanen (Alkylsulfhydraten) und Ketonen die Darstellung der Merkaptole beschrieben worden.

Ferner hat Baumann (Ber. XIX, S. 2815) diese Merkaptole durch Oxydation in die Disulfone übergeführt und Kast dann durch physiologische Versuche die Vorzüglichkeit der letzteren als schlaferzeugende Mittel nachgewiesen.

Diese unter dem Namen „Sulfonal" zuerst in den Handel gebrachten Produkte lassen sich nun vermöge des bei der Darstellung des Merkaptans auftretenden unangenehmen Geruches nur mit grösster Schwierigkeit bereiten und führte diese Darstellung bisher zu grossen Unzuträglichkeiten.

---

[1]) Nach diesem Patent hergestellte Farbstoffe werden von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation unter der Bezeichnung **Congobraun G** und **Congobraun R** in den Handel gebracht.

[2]) Dieses eigentlich nicht in den Rahmen dieses Buches gehörige Patent ist mit Rücksicht auf die aromatischen Sulfonalderivate aufgenommen worden.

Es hat sich nun gezeigt, dass sich die Merkaptole sehr leicht und glatt unter Vermeidung der Darstellung und Isolirung der Merkaptane dann bilden lassen, wenn man die von H. Bunte (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. VII, S. 646) beschriebenen alkylunterschwefligsauren Salze in Gegenwart von Aceton mit Salzsäure behandelt. Es bilden sich durch Spaltung der alkylunterschwefligsauren Salze saure, schwefelsaure Salze und Alkylsulfhydrat (Merkaptane) bei ihrer Entstehung, welche sofort durch das vorhandene Aceton zu dem weniger stark und weniger unangenehm riechenden Merkaptol kondensirt werden.

Darstellung des Methylmerkaptols des Acetons. 26 kg methylunterschwefligsaures Natron, dargestellt durch Einwirkung von Methylchlorid oder -bromid auf eine wässerige Lösung von unterschwefligsaurem Natron, werden mit 5 kg Aceton und circa 50 kg alkoholischer Salzsäure versetzt. Nach mehrstündigem Stehen oder mässigem Erhitzen in einem geschlossenen Kessel ist die Kondensation vollendet und ca. 70 Proc. der theoretischen Menge an ganz reinem Merkaptol gebildet worden.

Zu der alkoholischen Lösung setzt man so viel Wasser hinzu, bis alles Merkaptol als Oel ausgefallen ist, und verwendet das durch Abscheidung gewonnene Produkt sofort zur Darstellung des Sulfonals, indem man es mit übermangansaurem Kali oxydirt.

Wird im obigen Beispiel das methylunterschwefligsaure Natron durch die äquivalente Menge äthylunterschwefligsaures Natron ersetzt, so gelangt man, bei Einhaltung der übrigen Bedingungen, zu dem Aethylmerkaptol des Acetons.

Der Haupteffekt, den man unter Anwendung dieses Verfahrens zur Darstellung der Merkaptole überhaupt, resp. des Sulfonals erzielt, ist die Umgehung der wegen des unangenehmen Geruchs mit so grossen Schwierigkeiten verbundenen Darstellung des Merkaptans, indem hier ohne Isolirung desselben das weniger unangenehm riechende Merkaptol gebildet und, da die auf diese Weise erzeugten Ausbeuten sehr gross sind, dasselbe dazu noch sehr billig erzeugt wird.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Methyl- und Aethylmerkaptol des Acetons durch Einwirkung von Salzsäure auf methyl- und äthylunterschwefligsaure Salze und Aceton.

Zu Band II, Seite 193: D. R.-P. Nr. 46375 vom 11. November 1887 ab. — Dr. H. Kupferberg (übertragen an die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation). — Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus den Diazoverbindungen des Phenylen- und Toluylenbrauns.

Bekanntlich entstehen aus Metaphenylendiamin, bezw. Metatoluylendiamin, salpetrigsaurem Natron und Salzsäure das Phenylen- bezw. Toluylenbraun. Diese Farbstoffe lassen sich nun in Diazoverbindungen überführen und letztere mit Metaphenylendiamin und Metatoluylendiamin vereinigen. Die so entstehenden neuen Azofarbstoffe färben Baumwolle mit und ohne Beize tiefbraun.

Beispiel. 10 kg reines Toluylenbraun werden in etwa 500 Liter Wasser gelöst und nach Zusatz von 4,8 kg Salzsäure von 20° B. in der Kälte

(5° C.) mit einer Lösung von 2,5 kg Nitrit versetzt. In diese Lösung der Diazoverbindung des Toluylenbrauns lässt man nach einiger Zeit eine stark abgekühlte Lösung von 4,4 kg Toluylendiamin einfliessen. Der als dunkelbrauner Niederschlag ausfallende Farbstoff wird nach mehrstündigem Stehen durch Salzsäurezusatz in Lösung gebracht, mit Kochsalz gefällt, abfiltrirt, gepresst und getrocknet.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Diazoverbindungen des Phenylen- und Toluylenbrauns auf m-Phenylen- und m-Toluylendiamin.

Zu Band II, Seite 365: D. R.-P. Nr. **46384** vom 18. August 1888. — **Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning.** — **Verfahren zur Darstellung grüner und blaugrüner Farbstoffe**[1] **aus der Malachitgrünreihe.**

Die im Nachfolgenden beschriebenen Verfahren bezwecken die Darstellung von grünen und blaugrünen Farbstoffen, welche als Derivate des Metaoxydiamidotriphenylmethans: $CH\begin{cases}C_6H_4.OH[m]\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{cases}$, zu betrachten sind.

Die Leukobasen der hierher gehörigen Farbstoffe werden dargestellt durch Kondensation von m-Nitrobenzaldehyd mit tertiären, aromatischen Aminen (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 12, 802), Reduktion und Ueberführung der Amidobasen in die entsprechenden Oxyverbindungen mittelst salpetriger Säure, oder indem man direkt Metaoxybenzaldehyd mit tertiären, aromatischen Aminen kondensirt. Aus den so erhaltenen Leukobasen werden die zugehörigen Farbstoffe durch Oxydation mittelst Superoxyden gewonnen.

Die Sulfosäuren dieser Farbstoffe werden dargestellt durch Sulfuriren der erwähnten Leukobasen und Oxydation der Leukosulfosäuren, oder durch direkte Einwirkung von Schwefelsäure auf die betreffenden Farbstoffe selbst.

Auch die entsprechenden ätherificirten Verbindungen, welche sich vom m-Methoxy- oder m-Aethoxydiamidotriphenylmethan ableiten, haben wir dargestellt.

Die Sulfosäuren der erwähnten Farbstoffe zeichnen sich vor den im Handel befindlichen verschiedenen Arten von „Säuregrün" durch besondere Lichtechtheit und namentlich durch besondere Waschechtheit aus.

I. A. Verfahren zur Ueberführung von m-Amidotetraalkyldiamidotriphenylmethanen in die entsprechenden Metaoxytetraalkyldiamidotriphenylmethane mittelst salpetriger Säure. 50 kg Metaamidotetraäthyldiamidotriphenylmethan werden in 35 kg Salzsäure (von 33 Proc.) und 5000 Liter Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 0° abgekühlt und langsam unter guter Rührung eine kalte Lösung von 8,9 kg Nitrit (von 96,5 Proc.) zugegeben. Die entstandene Lösung von salzsaurem Metadiazotetraäthyldiamidotriphenylmethan wird langsam erwärmt, einige Zeit auf 60° erhalten, bis die Stickstoffentwickelung gelinde geworden ist, und dann bis zur Beendigung der Stickstoffentwickelung gekocht. Die saure Lösung versetzt man bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Natron-

---

[1]) Nach diesem Patent hergestellte Farbstoffe kommen als **Patentblaus** [M] in den Handel.

lauge, wodurch die Metaoxyleukobase als krystallinisches Pulver gefällt wird; sie wird abfiltrirt, mit Wasser ausgekocht und dann getrocknet.

In ganz analoger Weise gestaltet sich die Herstellung der anderen Metaoxytetraalkyldiamidotriphenylmethane (aus den Metaamidoleukobasen), welche ebenso wie die oben erwähnte Aethylverbindung relativ stark basische Eigenschaften besitzen, also von:

Metaoxytetramethyldiamidotriphenylmethan,
Symmetrischem Metaoxydimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan:

$$CH\begin{cases} C_6H_4.OH \\ [C_6H_4.N(CH_3)(C_2H_5)]_2 \end{cases},$$

Unsymmetrischem Metaoxydimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan:

$$CH\begin{cases} C_6H_4.OH \\ C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_6H_4.N(C_2H_5)_2 \end{cases},$$

Metaoxytetramethyldiamidodiorthotolylphenylmethan,
Metaoxytetraäthyldiamidodiorthotolylphenylmethan.

Etwas abweichend geschieht die Darstellung der Metaoxyleukobasen, welche schwächere, basische Eigenschaften besitzen, wie z. B.:

Metaoxydibenzyldiäthyldiamidotriphenylmethan:

$$CH\begin{cases} C_6H_4.OH \\ C_6H_4.N(C_2H_5)(C_7H_7) \\ C_6H_4.N(C_2H_5)(C_7H_7) \end{cases},$$

35 kg Metaamidodibenzyldiäthyldiamidotriphenylmethan:

$$CH\begin{cases} C_6H_4.NH_2 \\ [C_6H_4.N(C_2H_5)(C_7H_7)]_2 \end{cases},$$

werden in 30 kg koncentrirter Schwefelsäure und circa 400 Liter Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 0° abgekühlt und dazu langsam eine kalte Lösung von 4,7 kg Nitrit (von 96 Proc.) gegeben. Die Zersetzung der entstandenen Diazoverbindung durch Kochen mit Wasser geschieht in der oben angegebenen Weise. Die gebildete Metaoxyleukobase fällt dabei zum grössten Theil krystallinisch aus; der noch gelöste Rest wird aus der Flüssigkeit durch Einrühren von Natriumsulfat abgeschieden. Die Oxyleukobase fällt als krystallinisches Pulver aus, das zur Entfernung anhaftender Säure etc. bis zur neutralen Reaktion mit Wasser ausgekocht wird. In analoger Weise werden bereitet:

Metaoxydibenzyldimethyldiamidotriphenylmethan,
Metaoxydimethyldiphenyldiamidotriphenylmethan,
Metaoxydiäthyldiphenyldiamidotriphenylmethan.

B. Verfahren zur Darstellung von Metaoxytetraalkyldiamidotriphenylmethanen durch Kondensation von Metaoxybenzaldehyd mit tertiären, aromatischen Basen. Die Darstellung der Tetraäthylverbindung kann beispielsweise in der Art ausgeführt werden, dass man 20 kg Diäthylanilin, 8 kg koncentrirte Schwefelsäure und 9 kg Metaoxybenzaldehyd in einem mit Rührer versehenen, verbleiten Kessel dreimal 24 Stunden auf 130° erhitzt, die Schmelze darauf mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdampf das überschüssige Diäthylanilin abtreibt. Die zurückbleibende Oxyleukobase wird wiederholt mit Wasser ausgekocht und dann getrocknet.

In ganz gleicher Weise erhält man nach diesem Verfahren die schon oben erwähnten Leukobasen, wenn man statt Diäthylanilin Dimethylanilin, Methyläthylanilin, Aethylbenzylanilin, Methylbenzylanilin, Dimethylorthotoluidin, Diäthylorthotoluidin, Methyldiphenylamin, Aethyldiphenylamin verwendet.

Die nach den im Vorstehenden beschriebenen Verfahren dargestellten Metaoxytetraalkyldiamidotriphenylmethane sind in reinem Zustande farblose, krystallinische Verbindungen; doch gelingt es schwer, dieselben ganz farblos zu erhalten, denn in Berührung mit Luft färben sie sich rasch. Die Basen lösen sich sehr leicht in Aether, Benzol und Toluol, etwas schwieriger in Alkohol und sind unlöslich in Wasser. Diese Oxyverbindungen sind in verdünnten Alkalien unlöslich.

II. Verfahren zur Oxydation der metahydroxylirten Leukobasen der Malachitgrünreihe. Diejenigen Metaoxyleukobasen, welche sich in Folge ihrer basischen Eigenschaften in verdünnten Mineralsäuren lösen, also die Metaoxytetraalkyldiamidotriphenylmethane, welche sich einerseits vom m-Oxybenzaldehyd, andererseits vom Dimethylanilin, Diäthylanilin, Methyläthylanilin, Dimethylorthotoluidin und Diäthylorthotoluidin ableiten, lassen sich in verdünnter, saurer Lösung mit Superoxyden in die entsprechenden Farbstoffe überführen. Wir verfahren beispielsweise in folgender Art:

10 kg Metaoxytetraäthyldiamidotriphenylmethan werden in 8,8 kg Salzsäure von 30,8 Proc. gelöst. Zu dieser Lösung wird, in Wasser aufgeschlämmt, die berechnete Menge von Mangansuperoxyd oder Bleisuperoxyd hinzugefügt, der Farbstoff aus der filtrirten Lösung ausgesalzen und darauf durch Umkrystallisiren gereinigt. Man erhält so das Chlorhydrat der Farbbase in kantharidenfarbenen, glänzenden Nadeln, welche beim Trocknen kupferroth werden. Der Farbstoff färbt Wolle, Seide und tannirte Baumwolle gelbgrün und zeichnet sich durch grosse Reinheit der Nüance aus.

III. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der Metaoxytetraalkyldiamidotriphenylmethane. Die metahydroxylirten Leukobasen der allgemeinen Formel $CH\begin{cases}C_6H_4.OH\\ [C_6H_4.N(Alk)_2]_2\end{cases}$ können durch Erwärmen mit koncentrirter Schwefelsäure in Sulfosäuren übergeführt werden. Vortheilhafter, namentlich in Bezug auf die Reinheit der entstehenden Produkte, verwendet man jedoch an Stelle der gewöhnlichen Schwefelsäure rauchende Säure. Wir verfahren in folgender Weise:

Beispiel 1. 30 kg Metaoxytetraäthyldiamidotriphenylmethan werden in 150 kg rauchender Schwefelsäure von 10 Proc. SO_3 gelöst, und es wird diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, bis eine Probe von verdünntem Ammoniak klar gelöst wird. Die Reaktionsmasse wird in Wasser eingegossen und die Lösung in bekannter Weise auf Kalksalz verarbeitet. Das Kalksalz bildet ein in Spiritus und in Wasser sehr leicht lösliches Pulver.

In gleicher Weise verfahren wir bei der Darstellung der Sulfosäuren, resp. deren Kalksalze von

Metaoxytetramethyldiamidotriphenylmethan,
Symmetrischem Metaoxydimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan,
Unsymmetrischem Metaoxydimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan,
Metaoxytetramethyldiamidodiorthotolylphenylmethan,
Metaoxytetraäthyldiamidodiorthotolylphenylmethan.

Beispiel 2. Etwas abweichend gestaltet sich die Herstellung der Sulfosäuren derjenigen Leukobasen, welche in der Amidgruppe noch aromatische (also sulfurirbare) Reste, wie Benzyl, Phenyl, enthalten. Die hierher gehörigen Verbindungen sind:

Metaoxydibenzyldiäthyldiamidotriphenylmethan,
Metaoxydibenzyldimethyldiamidotriphenylmethan,
Metaoxydiphenyldiäthyldiamidotriphenylmethan,
Metaoxydiphenyldimethyldiamidotriphenylmethan.

Die Sulfurirung dieser Leukobasen geschieht in der aus folgendem Beispiel ersichtlichen Weise:

30 kg Metaoxydibenzyldiäthyldiamidotriphenylmethan werden in 150 kg rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. SO_3 gelöst. Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht eine in Wasser kaum lösliche Sulfosäure. Die Lösung wird dann einige Stunden auf etwa 70° erwärmt, bis eine Probe von Wasser leicht und mit blauer Farbe gelöst wird und auch mit verdünntem Ammoniak eine reine blaue Lösung bildet von der Farbe einer verdünnten, ammoniakalischen Kupferoxydlösung. Die Reaktionsmasse wird dann in Wasser gegossen und in bekannter Weise auf Kalksalz verarbeitet.

IV. Verfahren zur Oxydation der Leukosulfosäuren. Aus den Kalksalzen der im Vorstehenden (unter III.) erwähnten Leukosulfosäuren werden durch Oxydation mit Superoxyden unter Anwendung der berechneten Menge von Mineralsäuren die entsprechenden Farbstoffe hergestellt, z. B. 10 kg Kalksalz der Sulfosäure aus Metaoxytetraäthyldiamidotriphenylmethan werden in circa 300 Liter Wasser gelöst, dann wird mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd versetzt, vom ausgeschiedenen Bleisulfat abfiltrirt und die blaue Farbstofflösung zur Trockne verdampft.

Die neuen Farbstoffe sind kupferrothe, metallisch glänzende Pulver, die sich sehr leicht mit blauer Farbe in Wasser lösen. Die wässerige Lösung wird auf Zusatz überschüssiger Mineralsäuren grün gefärbt. Die blaue Farbe der wässerigen Lösung verschwindet nicht auf Zusatz von Natronlauge in der Kälte, selbst nicht beim Kochen mit Ammoniak oder Sodalösung und geht erst in Violett über beim Kochen mit Natronlauge. Dieses charakteristische Verhalten der neuen Farbstoffe, ihre grosse Beständigkeit gegen Alkalien begründet den technischen Fortschritt, welcher in der Auffindung dieser Farbstoffe liegt. Diese Verbindungen färben Wolle und Seide in saurem Bade blaugrün und sind durch grosses Egalisirungsvermögen ausgezeichnet; sie erreichen hierin die Sulfosäuren des Indigo. In Folge der Beständigkeit der Farbstoffe gegen Alkali sind die Färbungen (im Gegensatz zu den mit „Indigkarmin“ erzielten) sehr waschecht.

V. Verfahren zur Ueberführung der unter II. beschriebenen hydroxylirten Farbstoffe der Malachitgrünreihe in „Säurefarbstoffe“. Die unter II. beschriebenen Farbstoffe, nämlich die Sulfate oder Chlorhydrate von:

Metaoxytetramethyldiamidotriphenylkarbinol,
Metaoxytetraäthyldiamidotriphenylkarbinol,
Symmetrischem Metaoxydimethyldiäthyldiamidotriphenylkarbinol,
Unsymmetrischem Metaoxydimethyldiäthyldiamidotriphenylkarbinol,
Metaoxytetramethyldiamidodiorthotolylphenylkarbinol,
Metaoxytetraäthyldiamidodiorthotolylphenylkarbinol

lassen sich durch Behandlung mit Schwefelsäure in „Säurefarbstoffe" verwandeln, welche mit den unter IV. beschriebenen Farbstoffen identisch sind. Man verfährt beispielsweise in folgender Art: 10 kg Metaoxytetraäthyldiamidotriphenylkarbinol werden in 60 kg „Monohydrat" gelöst, und es wird die Lösung auf 50 bis 60° erwärmt, bis eine Probe von verdünntem Ammoniak mit blauer Farbe gelöst wird. Das Reduktionsprodukt wird darauf in bekannter Weise auf Kalk oder Natronsalz verarbeitet.

VI. Verfahren zur Darstellung der Alkyläther der Metaoxytetraalkyldiamidotriphenylmethane. A. Die Methyl- und Aethyläther der genannten Oxyleukobasen können erhalten werden durch Kondensation der tertiären, aromatischen Amine mit den entsprechenden Alkyloxybenzaldehyden.

Man erhält z. B. das m-Methoxytetraäthyldiamidotriphenylmethan mittelst m-Methoxybenzaldehyd (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 2048), indem man 30 kg Diäthylanilin, 12 kg koncentrirte Schwefelsäure und 13,5 kg m-Methoxybenzaldehyd dreimal 24 Stunden auf 130° erhitzt. Die Reaktionsmasse wird danach mit Alkali übersättigt, mit Wasserdampf abgetrieben, die zurückbleibende Leukobase ausgekocht und schliesslich getrocknet.

In ganz gleicher Weise arbeitet man zur Gewinnung der äthoxylirten Leukobase mit m-Aethoxybenzaldehyd: $C_6H_4\begin{cases} OC_2H_5(3) \\ CHO(1) \end{cases}$, welcher ein farbloses, mit Wasserdampf flüchtiges Oel bildet vom Siedepunkt 245,5° (nicht corr., Bar. = 760 mm). Statt Diäthylanilin wird zur Darstellung der entsprechenden Leukobasen bei sonst gleichem Verfahren Dimethylanilin, Methylbenzylanilin, Aethylbenzylanilin, Dimethylorthotoluidin, Diäthylorthotoluidin, Methyldiphenylamin und Aethyldiphenylamin verwendet.

B. Die bei vorstehend beschriebenem Verfahren entstehenden ätherificirten Verbindungen werden auch erhalten durch Methylirung, resp. Aethylirung der unter I. beschriebenen Oxyleukobasen der Malachitgrünreihe. Diese Oxyleukobasen werden zu diesem Zwecke mit der drei- bis vierfachen Menge Spiritus, Natron (1 Mol.) und überschüssigem Chlor-, Brom- oder Jodmethyl, resp. Chlor-, Brom- oder Jodäthyl im Autoklaven oder am Rückflusskühler mehrere Tage lang im Wasserbade erhitzt. Es werden z. B. 30 kg Metaoxytetraäthyldiamidotriphenylmethan, 20 kg Bromäthyl, 100 kg Spiritus und die berechnete Menge Natron 48 Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt. Darauf wird der Spiritus und das überschüssige Bromäthyl abdestillirt, der Rückstand mit Wasser ausgekocht und getrocknet.

Die metamethoxylirten und äthoxylirten Tetraalkyldiamidotriphenylmethane sind in der Wärme zähflüssige, in der Kälte spröde, pulverisirbare, harzartige Körper, welche wenig Neigung zum Krystallisiren zeigen und in Folge dessen schwer in ganz reinem Zustande zu erhalten sind; am leichtesten kann das m-Aethoxydiäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan in kleinen, farblosen Kryställchen erhalten werden. Diese Basen lösen sich leicht in Aether, Benzol und Toluol, weniger leicht in Spiritus. Gegen verdünnte Mineralsäuren verhalten sich dieselben wie die nicht alkylirten Basen. Diejenigen, welche sich vom Dimethylanilin, Diäthylanilin, Aethylmethylanilin, Dimethylorthotoluidin, Diäthylorthotoluidin ableiten, sind relativ stärkere Basen, die sich leicht in verdünnten Mineralsäuren lösen, während diejenigen Basen, welche vom Methyl- und Aethylbenzylanilin, sowie vom Methyl- und Aethyldiphenylamin abstammen, kaum noch basische Eigenschaften zeigen.

VII. Verfahren zur Sulfurirung der im vorhergehenden Abschnitt (VI.) genannten methoxylirten und äthoxylirten Leukobasen. Die Sulfurirung der m-methoxylirten und m-äthoxylirten Tetraalkyldiamidotriphenylmethane geschieht ganz in der nämlichen Weise, wie die Ueberführung der m - Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane in deren Sulfosäuren, und alle unter III. Beispiel 1 und 2 mitgetheilten Erfahrungen finden hierbei Anwendung. Die Natron- und Kalksalze bilden krystallinische, in reinem Zustande farblose Körper, welche sich leicht in Wasser und in Alkohol lösen.

VIII. Umwandlung der Sulfosäuren der Metaoxytetraalkyldiamidotriphenylmethane in die entsprechenden Sulfosäuren der Methoxy- und Aethoxyverbindungen durch Aetherificirung. Die im vorigen Abschnitt (VII.) erwähnten Sulfosäuren der methoxylirten und äthoxylirten Leukobasen können auch dargestellt werden durch Behandlung der unter III. beschriebenen Kalk- oder Natronsalze der Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane mit Methyl- oder Aethylhalogeniden.

Beispiel: 30 kg Kalksalz des m-Oxytetraäthyldiamidotriphenylmethans, 20 kg Bromäthyl und 100 kg Spiritus werden 20 bis 24 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Das überschüssige Bromäthyl und der Alkohol werden darauf abdestillirt. Die zurückbleibende (wässerige) Lösung wird mit wenig verdünnter Schwefelsäure versetzt, worauf nach einigen Tagen die Leukosulfosäure der äthoxylirten Base zum grossen Theil auskystallisirt. Dieselbe wird abgepresst und auf Kalksalz verarbeitet.

IX. Verfahren zur Oxydation der unter VII. und VIII. genannten methoxylirten und äthoxylirten Leukosulfosäuren. Zur Oxydation der Sulfosäuren aus den Methyl- und Aethyläthern der m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethane (VII. und VIII.) findet das unter IV. beschriebene Verfahren Anwendung.

Die Farbstoffe aus den Sulfosäuren der Methyl- und Aethyläther der m-Oxyleukobasen der Malachitgrünreihe sind in trockenem Zustande kupferrothe, metallglänzende Körper. Sie färben schöner, blauer und ebenso echt wie die oben (IV.) beschriebenen Säurefarbstoffe aus den Oxyleukobasen. Sie verhalten sich gegen Alkalien und Säuren ebenso wie die nicht ätherificirten (Oxy-) Farbstoffe.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Metaoxytetraalkyldiamidotriphenylmethanen. a) Verfahren zur Darstellung von:

Metaoxytetramethyldiamidotriphenylmethan: $CH \begin{cases} C_6H_4.OH[3] \\ C_6H_4.N(CH_3)_2, \\ C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{cases}$

Metaoxytetraäthyldiamidotriphenylmethan,
Symmetrischem Metaoxydimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan,
Unsymmetrischem Metaoxydimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan,
Metaoxytetramethyldiamidodiorthotolylphenylmethan,
Metaoxytetraäthyldiamidodiorthotolylphenylmethan,
Metaoxydimethyldibenzyldiamidotriphenylmethan,
Metaoxydiäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan,
Metaoxydimethyldiphenyldiamidotriphenylmethan,
Metaoxydiäthyldiphenyldiamidotriphenylmethan,

darin bestehend, dass man zur verdünnten, kalten, sauren Lösung der entsprechenden Metaamidotetraalkyldiamidotriphenylmethane Natriumnitrit (1 Mol.) zufügt und durch Erwärmen der Lösung bis zur Beendigung der Stickstoffentwickelung den Ersatz von Amid durch Hydroxyl bewirkt.

b) Verfahren zur Darstellung der vorstehend genannten Metaoxytetraalkyldiamidotriphenylmethane, darin bestehend, dass man Metaoxybenzaldehyd in Gegenwart wasserentziehend wirkender Agentien, wie koncentrirte Schwefelsäure oder Chlorzink, auf 2 Mol. von Dimethylanilin, Diäthylanilin, Methyläthylanilin, Dimethylorthotoluidin, Diäthylorthotoluidin, Methylbenzylanilin, Aethylbenzylanilin, Methyldiphenylamin, Aethyldiphenylamin in der Wärme einwirken lässt.

2. Verfahren zur Ueberführung der Metaoxytetraalkyldiamidotriphenylmethane, welche sich in verdünnten Mineralsäuren lösen, nämlich von:

Metaoxytetramethyldiamidotriphenylmethan,
Metaoxytetraäthyldiamidotriphenylmethan,
Symmetrischem Metaoxydimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan,
Unsymmetrischem Metaoxydimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan,
Metaoxytetramethyldiamidodiorthotolylphenylmethan,
Metaoxytetraäthyldiamidodiorthotolylphenylmethan

in Farbstoffe, darin bestehend, dass man in die verdünnte, salzsaure oder schwefelsaure Lösung ein geeignetes Oxydationsmittel, wie Bleisuperoxyd oder Mangansuperoxyd, einträgt und aus der so entstehenden Farbstofflösung den Farbstoff durch Verdampfen oder Fällen mit Kochsalz abscheidet.

3. Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren der im Anspruch 1 genannten Leukobasen, darin bestehend, dass man auf diese Leukobasen Schwefelsäure oder rauchende Schwefelsäure einwirken lässt.

4. Verfahren zur Darstellung echter Säurefarbstoffe, darin bestehend, dass man die Sulfosäuren von:

Metaoxytetramethyldiamidotriphenylmethan,
Metaoxytetraäthyldiamidotriphenylmethan,
Symmetrischem Metaoxydimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan,
Unsymmetrischem Metaoxydimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan,
Metaoxytetramethyldiamidodiorthotolylphenylmethan,
Metaoxytetraäthyldiamidodiorthotolylphenylmethan,
Metaoxydimethyldibenzyldiamidotriphenylmethan,
Metaoxydiäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan,
Metaoxydimethyldiphenyldiamidotriphenylmethan,
Metaoxydiäthyldiphenyldiamidotriphenylmethan

mittelst Superoxyden (Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Baryumsuperoxyd) oder ähnlich wirkenden Agentien oxydirt.

5. Verfahren zur Darstellung dieser Säurefarbstoffe durch Ueberführung der im Anspruch 2 genannten Farbstoffe in Sulfosäuren, bestehend in der Behandlung dieser Farbstoffe der Oxymalachitgrünreihe mit Schwefelsäure oder rauchender Schwefelsäure.

6. Verfahren zur Darstellung der Alkyläther der Metaoxytetraalkyldiamidotriphenylmethane und zwar a) durch Kondensation von m-Methoxybenzaldehyd oder m-Aethoxybenzaldehyd mit den im Anspruch I. B. genannten tertiären, aromatischen Aminen unter Mitwirkung wasserentziehender Agentien, wie koncentrirter Schwefelsäure oder Chlorzink; b) durch Einwirkung von Methyl- und Aethylhalogeniden auf die im Patentanspruch 1 genannten Metaoxytetraalkyldiamidotriphenylmethane.

7. Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren dieser Alkyläther der Metaoxytetraalkyldiamidotriphenylmethane (Anspruch 6) durch Behandlung der Alkyläther mit Schwefelsäure oder rauchender Schwefelsäure.

8. Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren der Alkyläther der Metaoxytetraalkyldiamidotriphenylmethane durch Behandlung eines Salzes der im Anspruch 3 genannten Sulfosäuren mit Methyl- und Aethylhalogeniden.

9. Verfahren zur Ueberführung der Sulfosäuren der Alkyläther der Metaoxytetraalkyldiamidotriphenylmethane (Anspruch 7) in echte Farbstoffe, bestehend in der Oxydation derselben mit Superoxyden: Bleisuperoxyd oder Mangansuperoxyd.

Zu Band I, Seite 753: D. R.-P. Nr. 46413 vom 28. Januar 1888. — H. Baum. — Verfahren zur Darstellung von Dithiosalicylsäure.

Die Darstellung dieses neuen Körpers geschieht einfach durch Erhitzen molekularer Mengen Salicylsäure und Chlor-, Brom- oder Jodschwefel. Der Process verläuft wie folgt:

$$2\,C_6H_4(OH)CO.OH + 2\,SCl = 2\,HCl + \begin{array}{l} S-C_6H_3\begin{cases} OH \\ CO.OH \end{cases} \\ \| \\ S-C_6H_3\begin{cases} CO.OH \\ OH \end{cases} \end{array}.$$

Erhitzt man gleiche Moleküle Salicylsäure und Chlorschwefel längere Zeit auf 120 bis 150° C., so entweicht HCl in Strömen, und nach beendigter Entwickelung löst sich die hellgelbe, harzige Schmelze in Sodalösung auf, ohne einen nennenswerthen Rückstand von Schwefel zu hinterlassen. Die dunkelgelbe Lösung enthält bei vollständiger Entwickelung keine Salicylsäure mehr und es wird aus derselben, durch Salzsäure, eine neue schwefelhaltige Säure als harzige, strohgelbe Masse ausgefällt. Die neue Säure bildet, getrocknet, eine hellgelbe Masse, welche leicht harzartig schmilzt. Sie löst sich leicht in Sprit, Benzol und Eisessig auf. Ihr Natriumsalz fällt, durch Kochsalz, aus koncentrirter, wässeriger Lösung als krystallinischer, helleigelber Niederschlag aus und bildet, wenn die Lösung eingetrocknet ist, eine grünlichgelbe, lockere Masse, welche sich leicht zu einem hellgelben Pulver reiben lässt. Die Dithiosalicylsäure soll an Stelle von Salicylsäure Verwendung finden; sowie auch zur Darstellung neuer Salicylsäureabkömmlinge dienen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Dithiosalicylsäure, darin bestehend, dass Salicylsäure mit Chlorschwefel oder Bromschwefel oder Jodschwefel auf 120 bis 150° C. erhitzt wird.

Zu Band I, Seite 388 und Band II, Seite 256: D. R.-P. Nr. 46438 vom 23. August 1888. — Badische Anilin- und Sodafabrik. — Verfahren zur Darstellung von Tetrazofarbstoffen aus Karbazol.

Das als Abfallprodukt der Anthracenreinigung in erheblichen Mengen erhältliche und bisher unverwerthet gebliebene Karbazol lässt sich durch seine Ueberführung in ein bisher unbekanntes Diamidoderivat, Darstellung der entsprechenden Tetrazoverbindung und Kombination der letzteren mit 2 Mol. der gleichen oder verschiedenartiger Phenole, Amine oder deren

Sulfo- bezw. Karbonsäuren zum Ausgangsmaterial einer neuen Reihe von Tetrazofarbstoffen verwenden, die sich zum Theil auch zum Färben von ungebeizter Baumwolle eignen.

In Nachstehendem beschreiben wir zunächst die Darstellung des „Karbazolgelbs“, eines Farbstoffs, welcher durch Paarung der erwähnten Tetrazoverbindung mit 2 Mol. Salicylsäure entsteht.

I. Darstellung des Diamidokarbazols. Man erhält diese neue Verbindung durch Reduktion des entsprechenden Dinitrokarbazols. Dieser Nitrokörper findet sich bisher nicht in der Literatur beschrieben. Von den Nitrirungsprodukten des Karbazols ist nur das Tetranitrokarbazol bekannt, bezüglich der Mono- und Dinitroderivate liegt die Angabe vor, dass sich solche unter geeigneten Nitrirungsbedingungen bilden, aber nicht genügend untersucht worden seien. (Ann. Chem. 202, 26.)

Das für unsere Zwecke geeignete Dinitrokarbazol lässt sich nun in der Weise erhalten, dass man in eine auf 80° C. erhitzte Mischung von 1 Gewthl. Karbazol mit 5 Gewthln. Eisessig langsam und unter Umrühren 1,3 Gewthle. Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. einträgt und dann noch eine halbe Stunde auf 100° C. erhitzt. Das nach dem Erkalten als gelbes, krystallinisches Pulver ausgeschiedene Dinitrokarbazol wird filtrirt und gut ausgewaschen.

Die Reduktion des so erhaltenen Dinitrokarbazols lässt sich durch mehrstündiges Digeriren desselben mit Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade ausführen, zweckmässiger indessen verfährt man folgendermaassen: 6,5 kg Dinitrokarbazol werden mit 30,0 kg Wasser zu einem Teige angerührt und kalt mit 10,0 kg Zinkstaub vermischt. Dann werden in die zuvor auf 50° C. erwärmte Mischung 25 kg Natronlauge von 40° B. eingetragen. Nach fernerem achtstündigen Erhitzen auf 90° C. wird das Reduktionsprodukt mit 100 Liter Wasser vermischt und filtrirt. Die abfiltrirte, rohe Base, die noch unangegriffenen Zinkstaub enthält, wird in 50 Liter Salzsäure von 20° B. eingetragen, wobei sich das in Salzsäure schwer lösliche Zinkdoppelsalz vermischt mit salzsaurem Salz des Diamidokarbazols ausscheidet. Der abgepresste Niederschlag wird in 150 kg Wasser gelöst, nöthigenfalls die Lösung mit Thierkohle entfärbt und mit 10 kg Glaubersalz versetzt, wodurch das schwer lösliche Diamidokarbazolsulfat in feinen Nadeln ausgefällt wird. Die freie Base ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in Form silberglänzender Blättchen, die bei 250° C. noch nicht schmelzen. Das salzsaure Salz krystallisirt in langen, feinen, farblosen Nadeln, welche in einem Ueberschuss von Salzsäure schwer löslich sind.

Das schwefelsaure Salz ist in reinem Wasser sehr schwer löslich, säurehaltiges Wasser nimmt es dagegen mit Leichtigkeit auf.

II. Darstellung des Karbazolgelbs[1]). 5 kg schwefelsaures Diamidokarbazol werden mit 6 kg Salzsäure von 20° B., 100 kg Wasser und 100 kg Eis fein vertheilt und mit 5 kg Natriumnitrit, gelöst in der dreifachen Menge Wasser, diazotirt. Die entstandene Lösung der Tetrazoverbindung wird sodann in eine Lösung von 4,750 kg Salicylsäure, in 200 kg Wasser und 15 kg Natronlauge von 40° B. eingetragen. Die Lösung färbt sich sofort tiefroth und nach ungefähr 24 Stunden ist sie gelbbraun geworden. Nun wird aufgekocht und der Farbstoff mit Kochsalz ausgesalzen. Der Farbstoff bildet

---

[1]) Der Farbstoff wird von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in den Handel gebracht.

einen braunen, krystallinischen Niederschlag, der abfiltrirt und mit Wasser gewaschen wird. Das so erhaltene Karbazolgelb ist in Wasser leicht löslich und färbt ungebeizte Baumwolle im neutralen oder alkalischen Bade in satten, goldgelben, lichtbeständigen Tönen. Auf animalischer Faser wird sowohl im neutralen als auch im sauren Bade ein lebhaftes und walkechtes Gelb erzeugt.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Diamidokarbazol, bestehend in der Reduktion von Dinitrokarbazol mit Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure, vorzugsweise aber mit Zinkstaub und Natron- bezw. Kalihydrat.

2. Verfahren zur Darstellung von Karbazolgelb, bestehend in der Kombination von 1 Mol. der Tetrazoverbindung des im Patentanspruch 1 genannten Diamidokarbazols mit 2 Mol. Salicylsäure.

Zu Band II, Seite 37: D. R.-P. Nr. 46479 vom 3. Juli 1888. — St. v. Kostanecki. — Verfahren zur Darstellung nitrosirter Azofarbstoffe.

Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, dass die Resorcinazofarbstoffe sich mit der grössten Leichtigkeit nitrosiren lassen. Die entstehenden Nitrosoresorcinfarbstoffe gestatten mannigfaltige Anwendung, da diese Farbstoffe sowohl die färbenden Eigenschaften der Azofarbstoffe als auch diejenigen der Nitrosophenole theilen.

Zu ihrer Darstellung verfährt man folgendermaassen: 1 Mol. eines Resorcinazofarbstoffs wird in Alkali gelöst, zu der Lösung 1 Mol. Natriumnitrit hinzugesetzt und das Gemisch wird in verdünnte Säure eingetragen. Der Niederschlag wird kolirt, ausgewaschen und als Paste zum Färben benutzt.

Beispiel 1. 10 kg Phenylazoresorcin: $C_6H_5N{=}N{-}C_6H_3(OH)_2$, werden in 12,5 kg Natronlauge von 36° B. und 75 Liter Wasser gelöst. Hierzu setzt man eine Lösung von 3,25 kg Natriumnitrit in fünf Liter Wasser zu. Die Gesammtflüssigkeit wird nun in ein Gemisch von 9 kg Schwefelsäure von 66° B. und 30 Liter Wasser unter Eiskühlung und gutem Umrühren eingetragen.

Beispiel 2. 32 kg naphthionsaures Natron werden in der üblichen Weise diazotirt und in eine alkalische Lösung von 11 kg Resorcin gegossen. Zu der Farbstofflösung setzt man alsdann 7 kg Natriumnitrit zu und trägt die erhaltene Lösung in überschüssige, verdünnte Schwefelsäure ein.

Das Färben geschieht entweder auf ungebeizter oder auf mit Chrom oder Eisen gebeizter Wolle, Baumwolle muss zuerst mordancirt werden. Das Drucken wird auf die beim Dinitroresorcin übliche Weise vorgenommen. Die Nüancen variiren je nach der angewandten Beize und der Natur des zur Darstellung des Azofarbstoffs angewandten Amins. Das Phenylazoresorcin liefert nach dem Nitrosiren mit Eisenbeize dunkelolivengrüne, fast schwarze Färbungen, mit Chrombeize dagegen braune Töne. Aehnliche Effekte werden mit den Resorcinazofarbstoffen des Ortho- und des Paratoluidins erzielt.

Brauchbare Farbstoffe werden ferner mit Naphthionsäuren erhalten. Folgende Naphthionsäuren können mit Resorcin zu Azofarbstoffen kopulirt und die entstandenen Azokörper nitrosirt werden:

1. α-Naphtylaminsulfosäure von Piria und Neville und Winther,
2. „ „ Witt (Ber. 19, 578),
3. β-Naphtylaminsulfosäure der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R.-P. Nr. 20760),
4. β-Naphtylaminsulfosäure von Brönner (D. R.-P. Nr. 22547),
5. β-Naphtylaminsulfosäure von Dahl (D. R.-P. Nr. 29084, 32221, 32276),
6. β-Naphtylaminsulfosäure, Naphthionsäure F genannt, von Cassella und Co. (D. R.-P. Nr. 43740).

Die sechs letztgenannten Farbstoffe geben auf ungebeizter Wolle braune, auf chromirter Wolle intensive, dunkelbraune Färbungen, mit Eisenbeize mordancirte Wolle färbt sich damit dunkelolivengrün bis schwarz. Die Färbungen aller oben beschriebenen Farbstoffe sind für Wolle vollständig waschecht. Bei der Baumwolle werden die keine Sulfogruppen enthaltenden Farbstoffe selbst beim längeren Kochen mit Seifenlösung nicht abgezogen; enthalten sie jedoch eine Sulfogruppe, so ist ihre Waschechtheit geringer.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung nitrosirter Azofarbstoffe durch Einwirkung von Salpetrigsäure auf die Resorcinazofarbstoffe, welche durch Kombination von Resorcin mit den Diazoverbindungen folgender Amine und Aminsulfosäuren dargestellt werden: Anilin, Ortho- und Paratoluidin, α-Naphtylaminsulfosäure von Neville und Winther, α-Naphtylaminsulfosäure von Witt, β-Naphtylaminsulfosäure der Badischen Anilin- und Sodafabrik, β-Naphtylaminsulfosäure von Brönner, β-Naphtylaminsulfosäure von Dahl und β-Naphtylaminsäure von Cassella und Co.

Zu Band II, Seite 256: D. R.-P. Nr. 46501 vom 15. Juli 1888; Zusatz zum Patent Nr. 46328. — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. — Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von braunen Farbstoffen, welche Baumwolle direkt färben.

Der in Beispiel 1 der Patentschrift Nr. 46328 beschriebene Farbstoff lässt sich auch in der Weise herstellen, dass man das aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. Salicylsäure herstellbare Zwischenprodukt auf den aus 1 Mol. p-Diazobenzolsulfosäure und 1 Mol. Resorcin gebildeten Farbstoff einwirken lässt. In diesem Falle verfährt man wie folgt:

Man löst 36 kg des Farbstoffs aus p-Diazobenzolsulfosäure und Resorcin in 1000 Liter Wasser auf und versetzt diese Lösung mit dem aus Tetrazodiphenyl und Salicylsäure hergestellten Zwischenprodukt. Zur Darstellung des letzteren sind erforderlich: 18,5 kg Benzidin, 48 kg Salzsäure, 6,9 kg Natriumnitrit und 800 Liter Wasser einerseits und 15 kg Salicylsäure, 14 kg Natronlauge (von 40° B.), 30 kg Soda und 1200 Liter Wasser andererseits. Das Gemisch der beiden Substanzen wird 24 Stunden sich selbst überlassen, dann aufgekocht und ausgesalzen. Der ausfallende Farbstoff wird abfiltrirt, abgepresst und getrocknet. Er färbt Baumwolle direkt satt gelbbraun.

Wendet man an Stelle der p-Diazobenzolsulfosäure die m-Diazobenzolsulfosäure an, so entsteht ein Farbstoff von etwas gelberer Nüance.

Ein mit dem Beispiel 2 des Patentes Nr. 46328 identischer Farbstoff entsteht, wenn man das aus Tetrazodiphenyl und Salicylsäure hergestellte Zwischenprodukt auf den aus α-Diazonaphtalinsulfosäure (aus Naphthionsäure) und Resorcin gebildeten Farbstoff einwirken lässt. Zur Herstellung des

letzteren Körpers werden zur Anwendung gebracht: 31,7 kg Naphthionsalz, 500 Liter Wasser, 26 kg Salzsäure und 6,9 kg Natriumnitrit in 100 Liter Wasser aufgelöst. Die so erhaltene Diazoverbindung lässt man in eine Auflösung von 11,5 kg Resorcin, 26 kg Natronlauge und 7,5 kg Soda in 300 Liter Wasser einlaufen.

Der durch Kombination von Benzidinazosalicylsäure mit Naphthionsäureazoresorcin erhaltene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle rothbraun. Einen Farbstoff von noch dunklerer Nüance erhält man durch Anwendung der von Laurent entdeckten α-Naphtylaminsulfosäure. Ersetzt man die Naphthionsäure durch die β-Naphtylamin-α-monosulfosäure oder β-Naphtylamin-β-monosulfosäure, so erhält man ebenfalls Farbstoffe, welche Baumwolle direkt braun färben.

Ein ganz ähnlicher Farbstoff wird erhalten, wenn man in dem obigen Verfahren die Naphthionsäure durch die Amidoazobenzolmonosulfosäure oder Amidoazobenzoldisulfosäure ersetzt.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 46328 zur Darstellung brauner Farbstoffe, darin bestehend, dass man die aus Benzidin und Salicylsäure hergestellte Zwischenverbindung kombinirt mit den Azofarbstoffen aus Sulfanilsäure, m-Sulfanilsäure, Amidoazobenzolmonosulfosäure, Amidoazobenzoldisulfosäure, Naphthionsäure, α-Naphtylaminsulfosäure von Laurent, β-Naphtylamin-α-sulfosäure oder β-Naphtylamin-β-sulfosäure einerseits und Resorcin andererseits.

Zu Band II, Seite 297: D. R.-P. Nr. 46623 vom 17. December 1888; Zusatz zum D. R.-P. Nr. 42021. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Baeyer und Co. — Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure.

In der Patentschrift Nr. 42021 sind diejenigen Farbstoffe beschrieben worden, welche durch Einwirkung der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Dianisidin auf die im Patent Nr. 39925 charakterisirte β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure erhalten werden.

Diese β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure eignet sich nun in vorzüglicher Weise dazu, auf Grund des von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation zu Berlin durch das Patent Nr. 39096 zuerst kennen gelehrten Verhaltens der Amine und Phenole, mit den Tetrazoverbindungen der Paradiamine Zwischenprodukte zu bilden, welche durch Kombination der einen noch freien Diazogruppe mit irgend welchen Farbstoffkomponenten zu einer Reihe neuer, technisch werthvoller, gemischter Azofarbstoffe führen, die sich vortheilhaft vor denjenigen Produkten auszeichnen, welche mit den bisher bekannten β-Naphtylaminmonosulfosäuren erhalten wurden.

Das Verfahren zur Herstellung dieser Farbstoffe ist das allgemein bekannte: Man kuppelt 1 Mol. einer Tetrazoverbindung mit 1 Mol. der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure in essigsaurer Lösung und lässt das sich sofort bildende Zwischenprodukt in die alkalische, resp. essigsaure Lösung eines Phenols oder Amins einlaufen.

I. Farbstoff aus Tolidin + 1 Mol. β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure + 1 Mol. α-Naphtolmonosulfosäure. Zu einer 10 kg Natriumnitrit entsprechenden Tetrazodiphenylchloridlösung, welche auf bekannte Weise erhalten wird, lässt man eine Lösung von 15,8 kg β-Naphtyl-

amin-δ-monosulfosäure einfliessen, der so viel essigsaures Natron zugesetzt wurde, dass alle freie, mineralische Säure entfernt ist. Das sich bildende Zwischenprodukt scheidet sich sofort unlöslich ab und wird dasselbe nach einstündigem Stehenlassen in eine durch Soda bis zum Schluss alkalisch gehaltene Lösung von 20 kg α-naphtol-α-monosulfosaurem Natron eingetragen.

Der sich direkt ausscheidende Farbstoff wird abfiltrirt und getrocknet; er giebt ein schönes Violett.

II. Farbstoff aus Tolidin + 1 Mol. β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure + 1 Mol. α-Naphtylaminmonosulfosäure. Wird im Beispiel 1 die α-Naphtolmonosulfosäure durch die äquivalente Menge α-Naphtylaminmonosulfosäure ersetzt, so lässt man das Zwischenprodukt in die essigsaure Lösung der Naphthionsäure einlaufen und zwölf Stunden stehen. Zur vollständigen Bildung des Farbstoffs wird auf 80° erwärmt und mit Natronlauge alkalisch gemacht, der Farbstoff ausgesalzen, abfiltrirt und getrocknet. Er giebt ein sehr feuriges Roth.

In diesen Beispielen kann das Tolidin durch die äquivalente Menge von Benzidin, Dianisidin und Benzidindisulfosäure, die α-Naphtolmonosulfosäure und α-Naphtylaminmonosulfosäure durch die entsprechende Menge eines der folgenden Amine und Phenole ersetzt werden.

Man gelangt bei Verwendung von 1 Mol. β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure und 1 Mol. der unten aufgeführten Komponenten zu folgenden Resultaten:

	Benzidin	Tolidin
α-Naphtylamin	stumpfes blaust. Roth	blaust. Roth (feurig)
β-Naphtylamin	fleischroth	blaust. Roth (feurig)
m-Phenylendiamin	stumpfes Roth	stumpfes blaust. Roth
p-Sulfanilsäure	gelbroth	blaust. Roth
α-Naphtylaminmonosulfosäure	roth	gelbst. Roth
β-Naphtylaminmonosulfosäure	roth	gelbst. Roth (feurig)
β-Naphtylamindisulfosäure R	roth	roth
Phenol	orange	gelbst. Roth
Salicylsäure	orange	gelbroth
Resorcin	stumpfes Rothbraun	stumpfes blaust. Roth
α-Naphtol	stumpf. blaust. Bordeaux	blaust. Bordeaux
β-Naphtol	blaust. Roth (schwach)	blaust. Roth (schwach)
α-Naphtolmonosulfosäure	bordeaux	lila
β-Naphtol-α-monosulfosäure	gelbst. Bordeaux	gelbst. Bordeaux
β-Naphtol-β-monosulfosäure	blaust. Bordeaux	lila
α-Naphtoldisulfosäure	gelbst. stumpf. Bordeaux	gelbst. Bordeaux
β-Naphtoldisulfosäure R	blaust. Bordeaux	lila
β-Naphtoldisulfosäure G	gelbst. Bordeaux	lila

	Dianisidin	Benzidindisulfosäure
α-Naphtylamin	blaust. Bordeaux	stumpf. blaust. Roth
β-Naphtylamin	gelbst. Bordeaux (schwach)	blaust. Roth
m-Phenylendiamin . . .	gelbst. Bordeaux	stumpfes Roth
p-Sulfanilsäure	blaust. Bordeaux	blaust. Roth
α-Naphtylaminmonosulfosäure	blaust. Bordeaux	blaust. Roth
β-Naphtylaminmonosulfosäure	blaust. Bordeaux	blaust. Roth
β-Naphtylamindisulfosäure R	blaust. Bordeaux	blaust. Roth
Phenol	gelbst. Bordeaux	blaust. Roth
Salicylsäure	blaust. Bordeaux	blaust. Roth
Resorcin	blaust. Bordeaux	stumpfes gelbst. Roth
α-Naphtol	lila	lila
β-Naphtol	blaust. Roth	stumpfes blaust. Roth
α-Naphtolmonosulfosäure	rothst. Blau	lila
β-Naphtol-α-monosulfosäure	rothst. Blau	blaust. Roth
β-Naphtol-β-monosulfosäure	rothst. Blau	blaust. Roth
α-Naphtoldisulfosäure .	blaust. Bordeaux	blaust. Roth
β-Naphtoldisulfosäure R	rothst. Blau	lila
β-Naphtoldisulfosäure G	rothst. Blau	stumpf. blaust. Roth

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung direkt färbender Azofarbstoffe des D. R.-P. Nr. 42021, darin bestehend, dass an Stelle der dort beschriebenen Einwirkung der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin und Diamidodiphenoläthern auf 2 Mol. β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure die Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther und Benzidindisulfosäure nach dem im Patent Nr. 39096 angegebenen Verfahren, nur mit 1 Mol. β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure und dann mit 1 Mol. α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, Sulfanilsäure, α-Naphtylaminmonosulfosäure, β-Naphtylaminmonosulfosäure, β-Naphtylamindisulfosäure R, m-Phenylendiamin, Phenol, Salicylsäure, Resorcin, α-Naphtol, β-Naphtol, α-Naphtolmonosulfosäure, β-Naphtol-α-monosulfosäure, β-Naphtol-β-monosulfosäure, α-Naphtoldisulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure R, β-Naphtoldisulfosäure G kombinirt werden.

Zu Band II, Seite 256: D. R.-P. Nr. **46711** vom 23. März 1888. — **Leopold Cassella und Co.** (übertragen an die **Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation** und die **Farbenfabriken, vorm. Friedr. Baeyer und Co.**). — **Verfahren zur Darstellung eines neuen, rothen Farbstoffs.**

Nach dem gleichen Verfahren, nach welchem sich die Naphtolmonosulfosäure F des Patentes Nr. 42112, wie in der Patentschrift Nr. 43740

beschrieben ist, in die entsprechende Amidosäure überführen lässt, geht auch die in der Patentschrift Nr. 44079 beschriebene β-Naphtol-δ-disulfosäure in die entsprechende β-Naphtylamindisulfosäure über. Dieselbe wird als β-Naphtylamin-δ-disulfosäure bezeichnet.

Diese neue Säure unterscheidet sich wesentlich dadurch von den bisher bekannten Sulfoderivaten der Naphtylamine, dass sie, mit Tetrazodiphenyl verbunden, einen rothen Farbstoff liefert, welcher in hervorragender Weise licht- und säurebeständig ist.

Das Tetrazodiphenyl liefert bekanntlich mit zwei Aequivalenten Naphthionsäure verbunden einen rothen Farbstoff (Kongo), welcher äusserst empfindlich gegen Licht und Säure ist, mit β-Naphtylamin-α-monosulfosäure ein gelbes, mit β-Naphtylamin-β-monosulfosäure ein unlösliches, mit β-Naphtylamin-γ-monosulfosäure ein schwer lösliches, orangegelbes Produkt (die Werthlosigkeit dieser Produkte ist bereits im D. R.-P. Nr. 35615 hervorgehoben). Die β-Naphtylaminmonosulfosäure F des Patentes Nr. 43740 liefert mit Tetrazodiphenyl einen rothen Farbstoff, der aber schon durch die Kohlensäure der Luft braun gefärbt wird und daher technisch werthlos ist. Die β-Naphtylamindisulfosäure R ergiebt ein rothes Produkt von sehr geringem Färbevermögen, die β-Naphtylamin-γ-disulfosäure (D. R.-P. Nr. 35019) einen gelben, unbeständigen Körper.

Es ist hiernach ersichtlich, dass die Wahl der Naphtylaminsulfosäure von ausschlaggebender Bedeutung bei der Bildung der Tetrazodiphenylfarbstoffe ist, und dass bisher ausser dem (säure- und lichtunechten) Derivat der Naphthionsäure kein Farbstoff aus Tetrazodiphenyl und einer Naphtylaminsulfosäure technisch verwerthbar gewesen ist. Auch ist in der Literatur kein der neuen Verbindung isomerer Farbstoff beschrieben, welcher aus einem Aequivalent Benzidin und zwei Aequivalenten Naphtylamindisulfosäure entstanden wäre. Die patentirten Farbstoffe aus R-Säure (D. R.-P. Nr. 41095) enthalten sämmtlich nur ein Aequivalent Disulfosäure.

Zur Herstellung des neuen Farbstoffs verfährt man folgendermaassen:

100 kg β-naphtol-δ-disulfosaures Natron werden mit 100 kg 25procentigem Ammoniak zwölf Stunden auf ca. 200° C. erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird angesäuert, die ausgeschiedene Sulfosäure abfiltrirt und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. In heissem Wasser löst sie sich leicht, in kaltem schwerer.

36 kg des Natronsalzes der so erhaltenen Säure werden in Wasser gelöst, und zu dieser neutral gehaltenen Lösung wird eine Lösung von 14 kg Tetrazodiphenylsulfat hinzugegeben. Man hält die Temperatur einige Zeit auf 30° C., kocht dann auf und fällt aus der alkalisch gemachten Lösung den Farbstoff mit Kochsalz aus.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines rothen Farbstoffs, darin bestehend, dass nach dem Patentanspruch 3 des Patentes Nr. 28753 ein Aequivalent Tetrazodiphenyl mit zwei Aequivalenten Naphtylamindisulfosäure kombinirt wird, indem die nach diesem Anspruch verwendbaren Sulfosäuren durch diejenige Naphtylamin-δ-disulfosäure ersetzt werden, welche aus der β-Naphtol-δ-disulfosäure entsteht, wenn diese nach dem Verfahren des Patentes Nr. 43740 mit Ammoniak behandelt wird.

Zu Band II, Seite 234: D. R.-P. Nr. 46737 vom 31. August 1888. — Badische Anilin- und Sodafabrik. — Verfahren zur

Darstellung von Disazofarbstoffen durch paarweise Kombination von Amidoazoverbindungen.

Das Verfahren bezweckt die Darstellung von Disazofarbstoffen, d. h. von Farbstoffen, welche zweimal die Azogruppe —N=N— enthalten, und unterscheidet sich von den zu gleichem Zwecke dienlichen und bisher bekannten Verfahren dadurch, dass weder die Amidogruppe einer Amidoazoverbindung, noch die beiden Amidogruppen eines Diamins in entsprechende Azogruppen übergeführt werden, noch dass eine Diazoverbindung in das Molekül eines Azokörpers eingreift. Es werden vielmehr je 2 Mol. einer Amidoazoverbindung durch die Einfügung eines verkettenden Gliedes in ihre Amidogruppen vereinigt.

Derartige geeignete Bindeglieder sind z. B. Phosgen, Thiophosgen, Schwefelkohlenstoff, Aldehyde, Aethylendibromid, Aether zweibasischer Säuren, wie Oxaläther u. s. w.

Praktische Resultate wurden zunächst durch die paarweise Kombination gewisser, im Nachstehenden näher bezeichneten Paraamidoazoverbindungen mittelst Phosgens, Thiophosgens und Schwefelkohlenstoffes erzielt. Die so entstehenden Disazoverbindungen, welche man auch als Azoderivate des symmetrischen Diphenylharnstoffs bezw. Thioharnstoffs auffassen kann, sind substantive, Baumwolle ohne Beizen färbende, gelbe Farbstoffe.

Diese Paraamidoazoverbindungen sind:

1. p-Amidobenzolazosalicylsäure (Meldola, Ber. XVIII, R. 627).
2. p-Amidobenzolazokresotinsäure.

Für die technische Darstellung beider Amidoazoverbindungen gelten im Allgemeinen die in unserer Patentschrift Nr. 42011 für die Darstellung der analogen p-Amidobenzolazo-α-naphtol-α-monosulfosäure gegebenen Regeln. Auch in diesen Fällen geht man zweckmässig nicht von den Paranitrodiazobenzolkombinationen nach Meldola, sondern vom Diazoacetanilid (Nietzki) oder dem Amidodiazobenzol (Griess) aus, und verfährt z. B. wie folgt:

I. Darstellung von gelben Disazofarbstoffen mittelst Phosgens. 10 kg fein gepulvertes Acetylparaphenylendiamin werden auf die in der Patentschrift Nr. 42011 angegebene Weise diazotirt. Die Lösung der Diazoverbindung wird dann in eine Lösung von 10 kg Salicylsäure, 30 kg kalcinirter Soda, 200 Liter Wasser, 100 kg Eis eingetragen. Der nach 24 stündigem Stehen fast vollständig ausgeschiedene, krystallinische Azokörper wird filtrirt und gut abgepresst.

Zur Abspaltung seiner Acetylgruppe wird das so erhaltene Produkt ohne weiteres vorheriges Trocknen in 200 kg Schwefelsäure von 66° eingetragen und die Mischung im Wasserbade erhitzt. Nach circa vier Stunden ist die Verseifung beendet. Man lässt dann die schwefelsaure Lösung langsam in kaltes Wasser einfliessen und sammelt die als braunen, fein krystallinischen Schlamm ausgeschiedene Amidoazoverbindung auf einem Filter. Um diesen Körper in einen Disazofarbstoff überzuführen, wird er in einem ausgebleiten, grossen Rührkessel mit 500 Liter Wasser und 300 kg Eis fein aufgeschlämmt und durch vorsichtigen Zusatz von Sodalösung oder Natronlauge in das Natronsalz übergeführt.

In diese Mischung wird nun unter Rühren so lange Phosgen eingeleitet, bis saure Reaktion eintritt. Die als brauner Schlamm ausgeschiedene Farbstoffsäure wird filtrirt, gepresst, dann mit der zur Bildung ihres Natron-

salzes nöthigen Menge kalcinirter Soda innig gemischt und auf dem Wasserbade getrocknet. Man erhält so ein braungelbes, in Wasser leicht lösliches Pulver, dessen Lösung ungebeizte Baumwolle im kochenden Seifenbade schön gelb färbt[1]).

Einen Farbstoff mit sehr ähnlichen Eigenschaften erhält man durch Anwendung von Kresotinsäure statt der Salicylsäure.

II. Darstellung von gelben Disazofarbstoffen mittelst Thiophosgens bezw. Schwefelkohlenstoffes. Der wie vorstehend erhaltene Amidoazokörper aus 10 kg Salicylsäure wird in einem emaillirten Rührkessel in 500 Liter Wasser vertheilt und in das Gemenge nach der Neutralisation mit Soda bei gewöhnlicher Temperatur 12 kg Thiophosgen langsam und unter starkem Rühren einfliessen gelassen. Nach zwölfstündigem Rühren ist die Reaktion beendigt und die ausgeschiedene Farbstoffsäure wird, wie oben beschrieben, in ihr Natronsalz übergeführt.

Ein anderer Weg zur Darstellung dieses Farbstoffs beruht auf der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf den Amidokörper.

1 kg desselben wird z. B. mit 2 kg Schwefelkohlenstoff, 5 kg Alkohol und 1 kg Kalihydrat drei bis vier Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade gekocht; dann wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, daraus mit Salzsäure die Farbstoffsäure ausgefällt und letztere wieder in ihr Natronsalz übergeführt.

Die färbenden Eigenschaften dieses Thioharnstoffderivats sind denen des nicht geschwefelten Gelb sehr ähnlich.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle ohne Beizen gelbfärbenden Disazofarbstoffen (Azoderivaten des symmetrischen Diphenylharnstoffs) durch paarweise Kombination von je 2 Mol. p-Amidobenzolazosalicylsäure bezw. p-Amidobenzolazokresotinsäure mittelst Phosgens.

2. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle ohne Beizen gelbfärbenden Disazofarbstoffen (Azoderivaten des symmetrischen Diphenylharnstoffs) durch paarweise Kombination von je 2 Mol. der im Patentanspruch 1 genannten Amidoazoverbindungen mittelst Thiophosgens bezw. Schwefelkohlenstoffes.

Zu Band II, Seite 353: D. R.-P. Nr. 46746 vom 9. März 1888. — Aktiengesellschaft für chemische Industrie Rheinau. — Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung aromatischer Hydrazinsulfosäuren auf Retenchinon.

Vergeblich ist es bisher versucht worden, das Retenchinon mit den aromatischen Hydrazinen zu kondensiren, wie auch neuere Untersuchungen von Bamberger und Hooker (Ann. d. Chem. u. Pharm. 229, 124) lehren.

Durch dahingehende Untersuchungen fand sich jedoch, dass der Process möglich ist, wenn man an Stelle der freien Hydrazine deren Sulfosäuren auf das Retenchinon einwirken lässt.

Die anzuwendenden Hydrazinsulfosäuren lassen sich ihrerseits leicht in bekannter Weise durch Reduktion der Diazosulfosäuren mit Sulfit oder Zinnchlorür darstellen. Es gelangen unter anderen namentlich die Hydrazin-

[1]) Der Farbstoff wird von der Badischen Anilin- und Sodafabrik als **Baumwollgelb** in den Handel gebracht.

sulfosäuren zur Verwendung, welche aus folgenden Verbindungen in der erwähnten Weise hervorgegangen sind, nämlich aus Sulfanilsäure, m-Amidobenzolsulfosäure, o-Toluidin-p-sulfosäure, p-Toluidin-o-sulfosäure, Xylidinsulfosäure (vom käuflichen m-Xylidin), Kumidinsulfosäure (vom Pseudokumidin), α-Naphtylaminsulfosäure, β-Naphtylaminsulfosäure (D. R.-P. Nr. 22 547), β-Naphtylamin-δ-sulfosäure, Benzidindisulfosäure und Benzidinsulfondisulfosäure.

Die Gewinnung der Farbstoffe geschieht in folgender Weise: Die erforderlichen Mengen Retenchinon und Hydrazinsulfosäure, beispielsweise 26,4 kg (1 Mol.) Retenchinon und 37,6 kg (2 Mol.) Phenylhydrazinsulfosäure, werden in die zur Lösung der entstehenden Farbstoffe nöthige Menge Wasser eingetragen.

Die Flüssigkeit wird nach und nach bis zum Sieden erhitzt und so lange siedend erhalten, bis sich sowohl die Sulfosäure als auch das Chinon vollständig zu einer klaren, roth gefärbten Flüssigkeit gelöst haben. Dann wird mit Soda neutralisirt und der Farbstoff mit Kochsalz gefällt.

Die Nüance der bis jetzt durch Einwirkung der aromatischen Hydrazinsulfosäuren auf Retenchinon erhaltenen Farben liegt zwischen Orange und Blauroth. Diese Farben zeichnen sich durch grosse Echtheit aus. Es gelingt z. B. nicht, sie von der damit gefärbten Wolle durch 24 stündiges Liegenlassen in einer einprocentigen Seifenlösung zu entfernen.

Einige sitzen auf Wolle sogar derartig fest, dass sie derselben weder durch kalte noch durch siedende Sodalösung wieder entzogen werden können. Sie färben sämmtlich Wolle und Seide in saurem Bade und werden dem Farbbade durch Wolle sowohl wie Seide vollständig entzogen.

Patentanspruch: Das Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Kondensation von Retenchinon mit den Hydrazinen folgender Verbindungen:

1. Sulfanilsäure,
2. m-Amidobenzolsulfosäure,
3. o-Toluidin-p-sulfosäure,
4. p-Toluidin-o-sulfosäure,
5. Xylidinsulfosäure (aus käuflichem Xylidin),
6. Naphthionsäure,
7. β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner),
8. β-Naphtylamin-δ-sulfosäure,
9. Benzidinsulfondisulfosäure,
10. Benzidindisulfosäure.

Zu Band I, Seite 753: D. R.-P. Nr. 46 756; 2. Zusatz zum Patent Nr. 38 973. D. R.-P. vom 29. August 1888 ab. — Prof. Dr. M. von Nencki in Bern und Dr. F. von Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. — Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Salolen.

Das im Hauptpatent beschriebene Salol wird aus Salicylsäure und Phenol durch Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln gewonnen. Bei diesem Processe kann die o-Oxybenzoësäure ersetzt werden durch die homologen Kresotinsäuren und die isomere p-Oxybenzoësäure, resp. p-Methoxybenzoësäure oder p-Aethoxybenzoësäure. An Stelle von Phenol kann man Kresole, Thiophenol und Resorcinmonomethyläther: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\OCH_3\end{matrix}\right.$, anwenden.

Es wurden folgende neue Salole erhalten:

Schmelzpunkt

1. Salicylsaures o-Kresol: $C_6H_4\begin{cases}COOC_6H_4(CH_3)\\OH\end{cases}$, dicke Tafeln 34 bis 35° C.

2. „ m-Kresol: $C_6H_4\begin{cases}COOC_6H_4(CH_3)\\OH\end{cases}$, Schuppen . 73 „ 74° „

3. „ p-Kresol: $C_6H_4\begin{cases}COOC_6H_4(CH_3)\\OH\end{cases}$, Schuppen . 39 „ 40° „

4. o-Kresotinsaures Phenol: $C_6H_3\begin{cases}COOC_6H_5\\OH\\CH_3\end{cases}$, Nadeln . . . . 48° „

5. „ o-Kresol: $C_6H_3\begin{cases}COOC_6H_4(CH_3)\\OH\\CH_3\end{cases}$, Nadeln . 38° „

6. „ m-Kresol: $C_6H_3\begin{cases}COOC_6H_4(CH_3)\\OH\\CH_3\end{cases}$ . . . . . 57° „

7. „ p-Kresol: $C_6H_3\begin{cases}COOC_6H_4(CH_3)\\OH\\CH_3\end{cases}$, wird als flüssige Substanz erhalten und erstarrt erst nach längerer Zeit . . . . 29° „

8. m-Kresotinsaures Phenol: $C_6H_3\begin{cases}COOC_6H_5\\OH\\CH_3\end{cases}$, Schuppen . . 47° „

9. „ o-Kresol: $C_6H_3\begin{cases}COOC_6H_4(CH_3)\\OH\\CH_3\end{cases}$, Schuppen 48° „

10. „ m-Kresol: $C_6H_3\begin{cases}COOC_6H_4(CH_3)\\OH\\CH_3\end{cases}$, kurze Prismen . . . . 68° „

11. m-Kresotinsaures p-Kresol: $C_6H_3\begin{cases}COOC_6H_4(CH_3)\\OH\\CH_3\end{cases}$, lange Nadeln . . . . 79° „

12. p-Kresotinsaures Phenol: $C_6H_3\begin{cases}COOC_6H_5\\OH\\CH_3\end{cases}$, Nadeln . . . . 92 „ 93° „

13. „ o-Kresol: $C_6H_3\begin{cases}COOC_6H_4(CH_3)\\OH\\CH_3\end{cases}$, wird als flüssige Substanz erhalten und erstarrt erst nach längerer Zeit . . . . 34° „

14. p-Kresotinsaures m-Kresol: $C_6H_3\begin{cases}COOC_6H_4(CH_3)\\OH\\CH_3\end{cases}$, Nadeln 63° „

15. „ p-Kresol: $C_6H_3\begin{cases}COOC_6H_4(CH_3)\\OH\\CH_3\end{cases}$, dicke Säulen mit Pyramiden . . . . 74 „ 75° „

16. Salicylsaures Rohkresol, aus Salicylsäure und Theerkresol, ist je nach dem Siedepunkte des angewandten Kresols flüssig oder halbfest.

17. Rohkresotinsaures Phenol aus Phenol und der Karbonsäure des oben erwähnten Theerkresols; Eigenschaften wie 16.

Schmelzpunkt

18. Rohkresotinsaures Rohkresol; Eigenschaften wie 16.
19. Salicylsaures Methylresorcin: $C_6H_4\begin{cases}COOC_6H_4(OCH_3)\\OH\end{cases}$, Pyramiden . . . . 68° C.
20. p-Oxybenzoësaures Phenol: $C_6H_4\begin{cases}COOC_6H_5\\OH\end{cases}$ . . . . 176° „
21. Anissaures Phenol: $C_6H_4\begin{cases}COOC_6H_5\\OCH_3\end{cases}$ . . . . 75 bis 76° „
22. p-Aethoxybenzoësaures Phenol: $C_6H_4\begin{cases}COOC_6H_5\\OC_2H_5\end{cases}$ . . . . . 110° „
23. Salicylsaures Guajacol . . . . 65° „
24. Salicylsaures Thiophenol: $C_6H_4\begin{cases}COSC_6H_5\\OH\end{cases}$ . . . . 52° „

Die Herstellung dieser sämmtlichen Körper kann nach allen den in den Patenten Nr. 38973 und 43713 beschriebenen Methoden unter Ersatz der o-Oxybenzoësäure

durch die o-Kresol-o-karbonsäure vom Schmelzpunkt 163° C.,
„ „ m-Kresol-o-karbonsäure „ „ 177° „
„ „ p-Kresol-o-karbonsäure „ „ 151° „
„ „ Karbonsäure aus Theerkresol, „ variirend,
„ „ p-Oxybenzoësäure,
„ „ p-Methoxybenzoësäure (Anissäure),
„ „ p-Aethoxybenzoësäure und

unter Ersatz des Phenols durch o-, m-, p- und Theerkresol, Resorcinmonomethyläther, Thiophenol, Guajacol bewerkstelligt werden.

Die Körper sollen als Heilmittel angewendet werden und zur Herstellung von Farbstoffen.

Patentanspruch: Bei dem durch die Patente Nr. 38973 und 43713 geschützten Verfahren der Ersatz a) der o-Oxybenzoësäure

durch die o-Kresol-o-karbonsäure vom Schmelzpunkt 163° C.,
„ „ m-Kresol-o-karbonsäure „ „ 177° „
„ „ p-Kresol-o-karbonsäure „ „ 151° „
„ „ Karbonsäure aus Theerkresol, „ variirend,
„ „ p-Oxybenzoësäure,
„ „ p-Methoxybenzoësäure (Anissäure),
„ „ p-Aethoxybenzoësäure.

b) Des Phenols durch o-, m-, p- und Theerkresol, Resorcinmonomethyläther, Thiophenol, Guajacol. . . . .

Zu Band II, Seite 234 und 256: D. R.-P. Nr. **46804** vom 10. November 1887. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Baeyer und Co. — Verfahren zur Darstellung von gelb- bis rothbraunen Baumwollfarbstoffen[1]) durch Kombination von Bismarckbraun mit Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen.

---

[1]) Nach diesem Patent hergestellte Farbstoffe werden von den Farbenfabriken, vorm. Friedr. Baeyer und Co. als **Benzobraun** in den Handel gebracht.

Die in dem Handel unter dem Namen Bismarckbraun oder Vesuvin bekannten braunen Farbstoffe vereinigen sich mit Diazo- resp. Tetrazoverbindungen zu neuen Produkten, welche, soweit sie Sulfogruppen enthalten, Baumwolle direkt ohne Beize im alkalischen Bade färben.

Beispiel 1. 10 kg reines Bismarckbraun, Triamidoazobenzol, werden in Wasser gelöst und mit 8,5 kg α-Diazonaphtalinsulfosäure versetzt. Nach zwölfstündigem Stehen fügt man Soda bis zur alkalischen Reaktion hinzu, kocht auf, wobei der Farbstoff in Lösung geht, filtrirt und salzt aus.

An Stelle der diazotirten Naphthionsäure lässt sich mit demselben Effekt jede andere Naphtylaminsulfosäure setzen. Die so gebildeten Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle röthlichbraun. Wendet man jedoch diazotirte Amidobenzol-, Amidotoluol-, Amidoxylol-, Amidoazobenzol-, Amidoazotoluol- und Amidoazoxylolsulfosäuren an, so bilden sich mehr gelbbraune Farbstoffe. Alle diese Produkte zeigen jedoch die Eigenthümlichkeit, Baumwolle im alkalischen Bade ohne Seife echt zu färben.

Beispiel 2. Besser ziehende, aber auch bedeutend röthere Farbstoffe bilden sich bei Verwendung der Sulfosäuren des Benzidins, Tolidins und des Diamidostilbens, der Benzidinmono-, -di-, -tri- und -tetrasulfosäure, der Benzidinsulfonmono- und -disulfo- und der Diamidostilbendisulfosäure. 10 kg in Wasser gelöstes Bismarckbraun werden mit aus 8 kg Benzidinmonosulfosäure erhaltener Tetrazodiphenylmonosulfosäure versetzt. Durch Hinzufügen von essigsaurem Natron scheidet sich der Farbstoff als ein in Wasser schwer lösliches, Baumwolle rothbraun färbendes Produkt aus. Man bildet das Natronsalz, filtrirt und trocknet.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von gelben bis braunrothen, direkt färbenden Azofarbstoffen durch Einwirkung der Diazoverbindungen von m- und p-Amidobenzolsulfosäuren, o-, p-Toluidinsulfosäuren, Amidoazobenzolmonosulfosäure, Amidoazobenzoldisulfosäure, Amidoazotoluolmonosulfosäure, Amidoazotoluoldisulfosäure, Amidoazoxylolmonosulfosäure, Amidonaphtalinazobenzolmonosulfosäure, α- und β-Naphtylaminmonosulfosäuren, α- und β-Naphtylamindisulfosäuren und Tetrazoverbindungen von Benzidinmonosulfosäure, Benzidindisulfosäure, Benzidinsulfonmonosulfosäure, Benzidinsulfondisulfosäure, Tolidinmonosulfosäure, Tolidindisulfosäure, Diamidostilbendisulfosäure auf Triamidoazobenzol, Triamidoazotoluol und Gemenge derselben — die im Handel unter dem Namen Bismarckbraun bekannten Farbstoffe.

Zu Band I, Seite 368: D. R.-P. Nr. 46869 vom 3. Mai 1888. — Badische Anilin- und Sodafabrik. — Verfahren zur Darstellung von Metaoxydiphenylamin, bezw. Metaoxyphenyltolylamin.

Das Metaoxydiphenylamin und seine Homologen sind bis jetzt durch Kondensation von Resorcin mit Anilin oder Toluidin bei Gegenwart von Chlorzink oder Chlorcalcium erhalten worden. Neue Untersuchungen haben ergeben, dass sich die betreffenden Oxydiphenylaminverbindungen durch Kondensation des Metaamidophenols mit den entsprechenden primären Aminen erhalten lassen. Es ist hierbei nicht erforderlich, die oben erwähnten Kondensationsmittel anzuwenden, sondern es genügt, das Chlorhydrat des Metaamidophenols mit Anilin, Toluidin, Xylidin etc., oder die Chlorhydrate der letzteren Basen mit Metaamidophenol zu erhitzen.

Darstellung von Metaoxydiphenylamin. Es werden z. B. 10 kg salzsaures Metaamidophenol mit 6,5 bis 10 kg Anilin oder 10 kg Metaamidophenol mit 12 kg salzsaurem Anilin während acht Stunden im Autoklaven auf 210 bis 215° erhitzt.

Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser ausgelaugt, mit Natronlauge übersättigt und zur Entfernung von etwa noch vorhandenem Anilin mit Wasserdampf abgetrieben. Aus der zurückbleibenden alkalischen Lösung des Metaoxydiphenylamins fällt dieses durch Ansäuern mit Essigsäure in Form einer rothbraunen Masse aus. Man extrahirt mit Salzsäure und fällt mit Natriumacetat. Zur Reinigung wird das so erhaltene Metaoxydiphenylamin in bekannter Weise mit überhitztem Wasserdampf destillirt und umkrystallisirt.

Darstellung von Metaoxyphenyl-p-tolylamin. Dasselbe entsteht durch achtstündiges Erhitzen von 10 kg salzsaurem Metaamidophenol mit 7,5 bis 10 kg p-Toluidin auf ca. 210 bis 220°. Die Reinigung geschieht wie beim Metaoxydiphenylamin.

Darstellung von Metaoxyphenyl-o-tolylamin. Dieser Körper bildet sich in analoger Weise durch achtstündiges Erhitzen von 10 kg salzsaurem Metaamidophenol mit 7,5 bis 10 kg o-Toluidin im Autoklaven auf 210 bis 220°.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Metaoxydiphenylamin, bezw. Metaoxyphenyl-p-tolylamin oder Metaoxyphenyl-o-tolylamin, darin bestehend, dass salzsaures Metaamidophenol mit Anilin, Paratoluidin oder Orthotoluidin, bezw. Metaamidophenol mit den Chlorhydraten der genannten Amine auf Temperaturen über 200° C. im Autoklaven erhitzt werden.

Zu Band II, Seite 256: D. R.-P. Nr. 46953 vom 8. April 1888; 6. Zusatz zum Patent Nr. 28753. — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. — Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Tolidin und α-Amidonaphtalin-ε-disulfosäure.

In der Patentschrift Nr. 45776 ist die Herstellung zweier isomerer α-Naphtylamindisulfosäuren beschrieben. Die Benutzung der einen dieser Säuren, und zwar der α-Amidonaphtalin-δ-disulfosäure zur Darstellung von Azofarbstoffen ist bereits durch das Patent Nr. 43125 (Zusatz zum Patent Nr. 28753) geschützt.

Auch die isomere Säure, welche als α-Amidonaphtalin-ε-disulfosäure bezeichnet wird, liefert Azofarbstoffe, welche Baumwolle im Seifenbade schön und gleichmässig färben. Besonders schöne Produkte entstehen, wenn man das aus 1 Mol. Tetrazoditolyl und 1 Mol. der α-Amidonaphtalin-ε-disulfosäure entstehende Zwischenprodukt entweder mit 1 Mol. β-Naphtylamin oder mit 1 Mol. β-Naphtylamin-β-sulfosäure (Patent Nr. 22547) kombinirt.

1. Farbstoff aus Tolidin + α-Amidonaphtalin-ε-disulfosäure + β-Naphtylamin. Zur Darstellung lässt man eine Lösung von 10,6 kg Tetrazoditolylchlorid in eine Lösung von 17,5 kg α-amidonaphtalin-ε-disulfosaurem Natron und 20 kg essigsaurem Natron in 500 Liter Wasser einlaufen. Das sich zunächst bildende Zwischenprodukt wird nach zwölfstündigem Stehen in eine Lösung von 8 kg β-Naphtylamin in 12 kg Salzsäure

(21° B.) und 500 Liter Wasser eingetragen. Dabei entsteht die Säure des Farbstoffs, welche nach Verlauf von zwölf Stunden zum Kochen erhitzt, filtrirt und ausgewaschen wird. Der Rückstand wird mit Soda aufgenommen und aus der erhaltenen Lösung der Farbstoff ausgesalzen, abgepresst und getrocknet. Der Farbstoff färbt Baumwolle bläulichroth.

2. Farbstoff aus Tolidin + α-Amidonaphtalin-ε-disulfosäure + β-Naphtylamin-β-sulfosäure. Ersetzt man in Beispiel 1 die angegebene Menge β-Naphtylamin und Salzsäure durch 13 kg β-naphtylamin-β-sulfosaures Natron und 3 kg Soda, so erhält man einen Farbstoff, welcher Baumwolle gelblichroth färbt.

Patentansprüche: 1. In dem Patentanspruch 1 des Patentes Nr. 41095 (3. Zusatz zum Patent Nr. 28753) der Ersatz der Naphtylamindisulfosäure R durch die in der Patentschrift Nr. 45776 charakterisirte α-Amidonaphtalin-ε-disulfosäure.

2. Das Verfahren der Herstellung von Azofarbstoffen durch Kombination des aus 1 Mol. Tetrazoditolylsalz mit 1 Mol. α-Amidonaphtalin-ε-disulfosäure nach Anspruch 1 dargestellten Zwischenproduktes mit β-Naphtylamin oder β-Naphtylaminsulfosäure.

Zu Band II, Seite 268: D. R.-P. Nr. **46971** vom 29. März 1886; 4. Zusatz zum Patent Nr. 39756. — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. — Neuerungen in dem durch die Patente Nr. 39756 und 43197 geschützten Verfahren zur Darstellung von blauen Azofarbstoffen aus Diamidostilben.

Ersetzt man in den Patenten Nr. 39756 und 43197 bei der Herstellung von blauen Farbstoffen die daselbst erwähnten Naphtolsulfosäuren durch die neue Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 45776, so entstehen blaue Farbstoffe, welche sich vor den Farbstoffen aus den bisher angewendeten Naphtolsulfosäuren theils durch reinere Töne, theils durch gleichmässigeres und stärkeres Angehen an die Pflanzenfaser auszeichnen.

Zur Erläuterung der Farbstoffbildung dient folgendes Beispiel:

Farbstoff aus Diamidostilben und der neuen α-Naphtoldisulfosäure. 21 kg Diamidostilben werden mit 58 kg Salzsäure in 1000 Liter Wasser gelöst und durch Einlaufenlassen einer Lösung von 14 kg Natriumnitrit in 50 Liter Wasser in salzsaures Tetrazostilben übergeführt. Die so erhaltene Lösung lässt man alsdann in eine Auflösnng von 35 kg des trockenen Natronsalzes der neuen Naphtoldisulfosäure und 41 kg essigsaurem Natrium in 1000 Liter Wasser einlaufen, wobei sich das so erhaltene Zwischenprodukt aus 1 Mol. Tetrazostilben und 1 Mol. Naphtoldisulfosäure bildet. Dasselbe wird sodann in eine alkalische Lösung von 35 kg des trockenen Natronsalzes der neuen Naphtoldisulfosäure eingetragen. Nach mehrstündigem Stehen wird das erhaltene Reaktionsprodukt zum Kochen erhitzt, dann der entstandene Farbstoff mit Kochsalz ausgefällt, abgepresst und getrocknet. Er färbt Baumwolle direkt im Glaubersalzbade blauviolett.

Ersetzt man in dem obigen Beispiel, ohne die anderen Verhältnisse zu ändern, die bei der Kombination mit dem Zwischenprodukt angewendeten 35 kg des neuen naphtoldisulfosauren Natrons durch dieselbe Menge des trockenen Natronsalzes, bezw. eines anderen Salzes einer der bekannten

Naphtoldisulfosäuren, 15 kg Naphtol oder 25 kg naphtolmonosulfosaures Natron, so erhält man ebenfalls blauviolette Farbstoffe, welche Baumwolle direkt färben.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von blauen, substantiven Farbstoffen aus der neuen α-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 45 776, darin bestehend, dass man diese neue Säure in den Patenten Nr. 39 756 und 43 197 an die Stelle der dort genannten Naphtolsulfosäuren setzt und die hieraus mit Tetrazostilben erhaltenen Zwischenprodukte mit α-Naphtol, β-Naphtol, α-Naphtolmonosulfosäure von Neville und Winther, β-Naphtolmonosulfosäure von Schäffer und α-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 45 776 kombinirt.

Zu Band II, Seite 268: D. R.-P. Nr. 47026 vom 14. September 1888; 3. Zusatz zum Patent Nr. 39 756 vom 22. Mai 1886. — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. — Verfahren zur Darstellung von rothen Azofarbstoffen aus Diamidostilben.

Wird 1 Mol. Tetrazostilbenchlorid mit 1 Mol. β-Naphtylamindisulfosäure R kombinirt, so entsteht ein Zwischenprodukt, welches noch eine freie Diazogruppe enthält und sich daher mit noch 1 Mol. eines Phenols, eines Amins oder einer Sulfosäure dieser Körper kombiniren lässt.

Bei der Darstellung des Zwischenproduktes kann man in folgender Weise verfahren:

21 kg Diamidostilben werden in 1000 Liter Wasser und 60 kg Salzsäure gelöst und nach Abkühlung durch Einlaufenlassen einer Lösung von 14 kg Natriumnitrit in 200 Liter Wasser in die Tetrazoverbindung übergeführt. Letztere lässt man sodann in eine Lösung von 35 kg β-naphtylamindisulfosaurem Natron (R) in 1000 Liter Wasser einfliessen. Dabei entsteht das oben erwähnte Zwischenprodukt in Form eines braunschwarzen, unlöslichen Niederschlages. Letzteren lässt man zwölf Stunden stehen und benutzt ihn sodann zur Darstellung der Azofarbstoffe, nachdem man ihn durch Filtration von der stark sauren Lösung getrennt hat.

Durch Kombination des Zwischenproduktes mit Naphtylamin oder dessen Sulfosäuren erhält man Azofarbstoffe, welche Baumwolle direkt roth bis braunroth färben.

Bei der Herstellung der Farbstoffe aus den beiden Naphtylaminen löst man 15 kg α- oder β-Naphtylamin in 200 Liter Wasser und 12 kg Salzsäure und trägt in die Lösung das aus 21 kg Diamidostilben erhaltene Zwischenprodukt ein. Nach zwölfstündigem Stehen wird die Mischung aufgekocht und filtrirt. Die als Rückstand bleibende Säure des Farbstoffs wird hierauf in 200 Liter Wasser und 12 kg Soda aufgelöst, um sie in das Natronsalz umzuwandeln. Letzteres wird hierauf aus der Lösung mit Kochsalz abgeschieden, abgepresst und getrocknet.

Zur Darstellung der Farbstoffe aus der Naphtylaminsulfosäure verfährt man in der Weise, dass man das aus 21 kg Diamidostilben erhaltene Zwischenprodukt in die alkalische Lösung von 25 kg naphtylaminsulfosaurem Natron in 200 Liter Wasser einträgt. Man lässt hierauf das Gemisch zwölf Stunden stehen, kocht dasselbe auf und fällt den gebildeten Farbstoff mit Kochsalz aus. Derselbe wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von rothen, die Baumwolle direkt färbenden Azofarbstoffen aus Diamidostilben, darin bestehend, dass man, statt, wie im Patent Nr. 39756 angegeben ist, 1 Mol. Tetrazostilben mit 2 Mol. Naphtylaminsulfosäure zu verbinden, 1 Mol. Tetrazostilben mit 1 Mol. β-Naphtylamindisulfosäure R kombinirt und das so erhaltene Zwischenprodukt mit α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, Naphthionsäure, α-Naphtylaminsulfosäure von Laurent, β-Naphtylaminsulfosäure von Brönner oder β-Naphtylamin-δ-sulfosäure vereinigt.

Zu Band II, Seite 1136: D. R.-P. Nr. 47066 vom 24. December 1887; Zusatz zum Patent Nr. 46804. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Baeyer und Co. — Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von braunen, direkt färbenden Azofarbstoffen aus Bismarckbraun.

In dem Hauptpatent wurde gezeigt, dass bei der Einwirkung der Diazosulfosäuren der primären Basen auf die im Handel unter den Namen Bismarckbraun oder Vesuvin bekannten Farbstoffe neue färbende Substanzen entstehen, welche Baumwolle im alkalischen Bade genau wie die Derivate der Paradiamine (Benzidin etc.) seifenecht braun färben.

Produkte mit denselben Eigenschaften kann man auch dann erhalten, wenn man die Diazoverbindungen der primären Basen auf Bismarckbraun einwirken lässt und die dann sich bildenden, spritlöslichen Produkte nachträglich durch Sulfuriren wasserlöslich macht.

Beispiel 1. 10 kg Anilin, in 20 kg Salzsäure von 21° B. und 200 Liter Wasser gelöst, werden mit 8 kg Natriumnitrit bei Gegenwart von Eis diazotirt und die so gebildete Diazobenzolchloridlösung darauf langsam zu einer Lösung von 30 kg Bismarckbraun (Triamidoazobenzol) und 20 kg essigsaurem Natron hinzulaufen gelassen. Es bildet sich ein brauner Niederschlag, der nach zwölfstündigem Stehen abfiltrirt und getrocknet wird.

Beispiel 2. 10 kg des auf diese Weise gebildeten, spritlöslichen Braun trägt man darauf in 30 kg kalte, rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt ein, so dass die Temperatur 20 bis 30° C. nicht übersteigt, giesst die Schmelze, nachdem die Sulfurirung vollendet ist, auf Eis, filtrirt die Farbstoffsäure, welche sich als unlöslicher Niederschlag ausgeschieden hat, stellt durch Hinzufügung von Alkali ein Salz derselben her, salzt aus, filtrirt abermals ab und trocknet.

An Stelle des Anilins lässt sich mit demselben Erfolg Toluidin, Xylidin, Kumidin, Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Amidoazoxylol, α- oder β-Naphtylamin, Benzidin, Tolidin oder Diamidodiphenoläther verwenden. Stets bilden sich braune, wasserunlösliche Farbstoffe, welche, wie in Beispiel 2 gezeigt wurde, wasserlöslich gemacht werden können und dann Baumwolle im alkalischen Bade waschecht braun färben.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von spritlöslichen, braunen Farbstoffen durch Einwirkung der Diazoverbindungen von Anilin, Toluidin, Xylidin, Kumidin, Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Amidoazoxylol und der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Dianisidin — an Stelle der im Hauptpatent angewandten Mono- resp. Disulfosäuren dieser Körper — auf die im Handel unter den Namen Bismarckbraun oder Vesuvin bekannten Farbstoffe.

2. Die Ueberführung der im Anspruch 1 aufgeführten Farbstoffe in wasserlösliche durch Sulfurirung derselben mit sulfurirenden Mitteln.

Zu Band II, Seite 1136: D. R.-P. Nr. 47067 vom 10. Februar 1888; 2. Zusatz zum Patent Nr. 46804. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Baeyer und Co. — Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gelben bis braunrothen, direkt färbenden Farbstoffen aus Bismarckbraun.

In dem Hauptpatente sind gelbe bis braunrothe, direkt färbende Farbstoffe beschrieben, welche durch Einwirkung der Diazo-, resp. Tetrazoverbindungen auf Triamidoazobenzol (Bismarckbraun) erhalten werden.

Farbstoffe von gleicher Nüance und gleichen Eigenschaften, d. h. ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade braun zu färben, werden erhalten, wenn die Diazoverbindungen der Amidoazonaphtaline und deren Mono- und Disulfosäuren mit Triamidoazobenzol (Bismarckbraun) kombinirt werden.

Unter Amidoazonaphtalinen, resp. deren Sulfosäuren sind diejenigen Amidoazokörper zu verstehen, welche durch Einwirkung der Diazoverbindungen von α- und β-Naphtylamin bezw. deren Mono- und Disulfosäuren auf α-Naphtylamin oder durch Sulfuriren dieser Amidoazokörper (Eintragen in rauchende Schwefelsäure) erhalten werden.

Diejenigen Farbstoffe, welche sich von den Disulfosäuren des Amidoazonaphtalins ableiten, geben leicht lösliche Produkte, während diejenigen der Monosulfosäuren meist schwer löslich sind.

Das Verfahren zur Darstellung der neuen, direkt färbenden Farbstoffe weicht wenig von demjenigen des Hauptpatentes ab.

Man verfährt im Allgemeinen auf folgende Weise:

Die Diazoverbindungen der Naphtylaminsulfosäuren werden mit der berechneten Menge α-Naphtylamin gekuppelt und der erhaltene Amidoazokörper sofort weiter diazotirt, die so erhaltene Diazoverbindung wird mit Triamidoazobenzol (Bismarckbraun) kombinirt.

Folgende Beispiele geben eine ausführliche Beschreibung der Herstellung der neuen gelben bis braunrothen, direkt färbenden Farbstoffe.

I. Farbstoff aus α-Naphthionsäure + Naphtylamin + Triamidoazobenzol (Bismarckbraun). 32 kg α-Naphthionsäure werden auf bekannte Weise in ihre Diazoverbindung übergeführt und dieselbe in eine salzsaure Lösung von 20 kg α-Naphtylamin bei 0° eingetragen.

Wird die freie Mineralsäure durch Hinzufügen von essigsaurem Natron abgestumpft, so findet die Bildung des Amidoazokörpers sofort statt, wobei die Flüssigkeit zu einem dicken Brei erstarrt.

Zur Ueberführung der so erhaltenen Amidoazoverbindung in seine Diazoverbindung wird dieselbe salzsauer gemacht und zu derselben unter sorgfältiger Kühlung eine Lösung von 10 kg Natriumnitrit in 100 Liter Wasser hinzugefügt. Nach 24 stündigem Stehen wird die so erhaltene Diazoverbindung in eine Lösung von 100 kg 50 procentigem Triamidoazobenzol (Bismarckbraun) in 100 Liter Wasser eingetragen, das saure Gemisch mit Soda neutralisirt und aufgekocht.

Der Farbstoff geht hierbei in Lösung, während das überschüssige Bismarckbraun sich als harzige Masse abscheidet. Es wird filtrirt, um den Farbstoff von Triamidoazobenzol zu trennen, letzteres zur vollständigen

Gewinnung des schwer löslichen Farbstoffs nochmals mit alkalihaltigem Wasser ausgekocht und filtrirt.

Der durch Aussalzen aus den vereinigten Filtraten gewonnene Farbstoff giebt ein röthliches Braun.

Wird in diesem Beispiel die Naphthionsäure durch folgende Körper ersetzt, so erhält man mit

β-Naphtylamin-α-monosulfosäure	ein Gelbbraun,
β-Naphtylamin-γ-monosulfosäure	„ „
β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure	„ spritlösliches Braun,
α-Naphtylamindisulfosäure	„ blaustichiges Braun,
β-Naphtylamindisulfosäure	„ Katechubraun.

II. Farbstoff aus α-Naphthionsäure + α-Naphtylamin (sulfurirt) + Triamidoazobenzol (Bismarckbraun). Durch Einwirkung von α-Naphtylamin auf die Diazoverbindung der Naphthionsäure resultirt ein schwer löslicher Farbstoff. Derselbe kann auf bekannte Weise durch Eintragen in die dreifache Menge rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur, bis eine herausgenommene Probe der Schmelze sich leicht und klar in alkalischem Wasser löst, in ein leicht lösliches Produkt verwandelt werden.

Wird der so erhaltene Farbstoff in derselben Weise behandelt, wie das nicht sulfurirte Produkt des Beispiels 1, so erhält man im vorliegenden Falle ein leicht lösliches Gelbbraun.

Wird in diesem Beispiel die Naphthionsäure durch folgende Körper ersetzt, so resultirt mit

α-Naphtylamin	ein Gelbbraun,
β-Naphtylamin	„ „
β-Naphtylamin-α-monosulfosäure . . .	„ „
β-Naphtylamin-β-monosulfosäure . . .	„ Braun,
β-Naphtylamin-γ-monosulfosäure . . .	„ Röthlichbraun,
β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure . . .	„ Gelbbraun (schwer löslich).

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gelben bis braunrothen, direkt färbenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man an Stelle der im Hauptpatent aufgeführten Diazo-, resp. Tetrazoverbindungen 1. die Diazoverbindungen der Amidoazonaphtaline aus

1. α-Naphtylamin + α-Naphtylamin,
2. β-Naphtylamin + α-Naphtylamin,
3. α-Naphtylaminmonosulfosäure + α-Naphtylamin,
4. β-Naphtylamin-α-monosulfosäure + α-Naphtylamin,
5. β-Naphtylamin-β-monosulfosäure + α-Naphtylamin,
6. β-Naphtylamin-γ-monosulfosäure + α-Naphtylamin,
7. β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure + α-Naphtylamin,
8. α-Naphtylamindisulfosäure + α-Naphtylamin,
9. β-Naphtylamindisulfosäure + α-Naphtylamin,
10. (α-Naphtylamin + α-Naphtylamin) sulfurirt,
11. (β-Naphtylamin + α-Naphtylamin) sulfurirt,
12. (α-Naphtylaminmonosulfosäure + α-Naphtylamin) sulfurirt,
13. (β-Naphtylamin-α-monosulfosäure + α-Naphtylamin) sulfurirt,
14. (β-Naphtylamin-β-monosulfosäure + α-Naphtylamin) sulfurirt,
15. (β-Naphtylamin-γ-monosulfosäure + α-Naphtylamin) sulfurirt,
16. (β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure + α-Naphtylamin) sulfurirt,

auf Triamidoazobenzol (Bismarckbraun) einwirken lässt.

2. Löslichmachen der nach Anspruch 1 erhaltenen, spritlöslichen, resp. in Wasser schwer löslichen Farbstoffe mit Hülfe einer der bekannten Sulfurirungsmethoden.

Zu Band II, Seite 290: D. R.-P. Nr. 47068 vom 29. März 1888; 3. Zusatz zum Patent Nr. 40954 vom 28. Januar 1886. — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. — Neuerungen in dem durch die Patente Nr. 40954, 43493 und 45342 geschützten Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Tetrazodiphenyl- oder Tetrazoditolylsalzen.

Ersetzt man in den Patenten Nr. 40954, 43493 und 45342 bei der Herstellung von Farbstoffen die daselbst erwähnten Naphtolsulfosäuren durch die neue Naphtoldisulfosäure des Patents Nr. 45776, so entstehen blauviolette und rothviolette Farbstoffe, welche sich vor den Farbstoffen aus den bisher angewendeten Naphtolsulfosäuren theils durch reinere Töne, theils durch gleichmässigeres und stärkeres Angehen an die Pflanzenfasern auszeichnen.

1. Farbstoffe aus Benzidin und der α-Naphtoldisulfosäure des Patents Nr. 45776. Zur Herstellung des Tetrazodiphenyls werden 18,4 kg Benzidin mit 58 kg Salzsäure in 1000 Liter Wasser aufgelöst und durch Einlaufenlassen einer Lösung von 14 kg Natriumnitrit in 50 kg Wasser diazotirt. Das so erhaltene salzsaure Tetrazodiphenyl lässt man sodann in eine Auflösung von 35 kg des trockenen Natronsalzes der neuen Naphtoldisulfosäure einlaufen. Dabei entsteht ein Zwischenprodukt, welches noch eine freie Diazogruppe enthält und daher noch befähigt ist, sich mit Phenolen oder Aminen zu Farbstoffen zu verbinden.

Lässt man dieses aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl (aus 18,4 kg Benzidin) und 1 Mol. α-Naphtoldisulfosäure (aus 35 kg Natronsalz) gebildete Zwischenprodukt auf eine Auflösung von 35 kg des trockenen Natronsalzes derselben α-Naphtoldisulfosäure in alkalischer Lösung einwirken, so entsteht ein blauvioletter Farbstoff, welcher durch Ausfällen mit Kochsalz abgeschieden und durch Abpressen und Trocknen in fester Form gewonnen wird.

Wendet man zur Kombination mit dem Zwischenprodukt 15 kg α-Naphtol, 15 kg β-Naphtol oder 25 kg des Natronsalzes der α-Naphtolmonosulfosäure von Neville und Winther oder ebenso viel der β-Naphtolmonosulfosäure von Schäffer an, so entstehen rothviolette Farbstoffe. Durch Einwirkung des Zwischenproduktes aus Tetrazodiphenyl und der α-Naphtoldisulfosäure auf die äquivalente Menge Dimethyl-m-phenylendiamin wird ein braunvioletter Farbstoff erhalten.

2. Farbstoffe aus Tolidin und der α-Naphtoldisulfosäure des Patents Nr. 45776. 21,2 kg Tolidin werden mit 58 kg Salzsäure in 1000 Liter Wasser gelöst und durch Einlaufenlassen einer Lösung von 14 kg Natriumnitrit in 50 kg Wasser in salzsaures Tetrazoditolyl übergeführt. Die so erhaltene Lösung lässt man alsdann in eine Auflösung von 35 kg des trockenen Natronsalzes der neuen Naphtoldisulfosäure und 41 kg essigsaurem Natrium in 1000 Liter Wasser einlaufen, wobei sich das erhaltene Zwischenprodukt aus 1 Mol. Tetrazoditolyl und 1 Mol. Naphtoldisulfosäure bildet.

Dasselbe wird sodann in eine alkalische Lösung von 15 kg α-Naphtol eingetragen. Nach mehrstündigem Stehen wird das erhaltene Reaktionsprodukt zum Kochen erhitzt, dann der entstandene Farbstoff mit Kochsalz ausgefällt, abgepresst und getrocknet. Er färbt Baumwolle direkt im Glaubersalzbade blauviolett.

Ersetzt man in dem obigen Beispiel, ohne die anderen Verhältnisse zu ändern, die bei der Kombination mit dem Zwischenprodukte angewandten 15 kg α-Naphtol durch dieselbe Menge β-Naphtol oder 25 kg des Natronsalzes der Naphtolsulfosäuren von Neville und Winther, Cleve oder Schäffer, so erhält man ebenfalls blauviolette Farbstoffe, welche Baumwolle direkt färben.

Es wird bemerkt, dass die oben beschriebenen Farbstoffe auch in der Weise erhalten werden können, dass man die Einwirkung der verschiedenen Komponenten auf das Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl auch in umgekehrter Reihenfolge vornimmt. Man kann daher z. B. zunächst das Tetrazodiphenyl auf die α-Naphtolsulfosäure von Neville und Winther einwirken lassen und kombinirt sodann das dabei entstehende Zwischenprodukt mit der neuen α-Naphtoldisulfosäure.

Die aus den mit α-Naphtoldisulfosäure erhaltenen Zwischenprodukten entstehenden, oben erwähnten Farbstoffe zeigen folgende Nüancen:

	Tetrazodiphenyl	Tetrazoditolyl
Mit α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45776)	blauviolett	blauviolett
„ α-Naphtol	rothviolett	„
„ β-Naphtol	„	„
„ α-Naphtolsulfosäure (Neville und Winther)	„	„
„ β-Naphtolsulfosäuren (Schäffer)	„	„

Der aus Tetrazodiphenyl + α-Naphtoldisulfosäure + Dimethyl-m-phenylendiamin entstehende Farbstoff färbt braunviolett. Der aus Tetrazoditolyl + α-Naphtoldisulfosäure + α-Naphtolmonosulfosäure (von Cleve) gebildete Farbstoff färbt blauviolett.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von blauen, substantiven Farbstoffen aus der α-Naphtoldisulfosäure des Patents Nr. 45776, darin bestehend, dass man diese neue Säure in den Patenten Nr. 40954, 43493 und 45342 an die Stelle der dort genannten Naphtolsulfosäuren setzt und das aus 1 Mol. Benzidin und 1 Mol. der neuen Säure erhaltene Zwischenprodukt mit α- oder β-Naphtol, α-Naphtolsulfosäure (Neville und Winther), β-Naphtolsulfosäure (Schäffer), Dimethyl-m-phenylendiamin oder α-Naphtoldisulfosäure des Patents Nr. 45776 kombinirt, oder das aus 1 Mol. Tolidin und 1 Mol. der neuen Säure erhaltene Zwischenprodukt mit α- oder β-Naphtol, α-Naphtolsulfosäure (von Neville und Winther oder Cleve) oder β-Naphtolsulfosäure (von Schäffer) vereinigt, oder auf die α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45776) einwirken lässt.

Zu Band I, Seite 601 und Band II, Seite 148: D. R.-P. Nr. 47102 vom 10. Juni 1888. — Dahl und Co. — Verfahren zur Trennung der durch Einwirkung von Schwefel auf Paratoluidin bei höherer Temperatur entstehenden Thioparatoluidine mittelst Alkohols und zur Darstellung einer Sulfosäure aus dem in Spiritus schwer löslichen Theile derselben.

Es ist schon früher erwähnt worden, dass das Thioparatoluidin, welches man durch Schwefeln des Paratoluidins nach der Methode des Patentes Nr. 35790 erhält, kein einheitlicher Körper ist. Zur Erlangung einer für die Sulfurirung geeigneten Base ist es zweckmässig, das Paratoluidin mit mehr Schwefel und bei höherer Temperatur zu behandeln, als im erloschenen Patent Nr. 35790 angegeben worden war.

Man verfährt am besten wie folgt:

200 kg Paratoluidin werden mit 119 kg Stangenschwefel zusammengeschmolzen, 24 Stunden lang auf 190° und nachher noch während circa zwölf Stunden auf 250° erhitzt, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht. Anwendung von mehr Schwefel und Einhaltung höherer Temperatur haben keinen Zweck, da der Schwefel dann nicht verbraucht wird und bei der folgenden Sulfurirung hinderlich ist.

Auch das nach diesem Verfahren erhaltene Thioparatoluidin ist kein einheitlicher Körper. Es besteht aus einem in heissem Alkohol ziemlich leicht und einem schwer löslichen Theil. Kocht man das ganz fein gepulverte und gesiebte, rohe Thioparatoluidin einige Stunden mit starkem Alkohol am Rückflusskühler, so gehen ca. 30 Proc. desselben in Lösung. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren gelingt die Trennung der beiden Körper nicht. Der vom löslichen Theile abgetrennte Rückstand besitzt eine hellgelbe Farbe, löst sich in koncentrirter Salzsäure unter Orangefärbung derselben, wird durch Wasser wieder in hellgelben Flocken ausgeschieden, schmilzt bei ca. 236° und ist ohne Weiteres zur Sulfurirung geeignet.

Zur Ueberführung in die Sulfosäure trägt man 50 kg der Base langsam unter starkem Umrühren und Abkühlung in 200 kg 30 procentige, rauchende Schwefelsäure ein, erwärmt dann auf ca. 80° und hält so lange auf dieser Temperatur, bis sich eine ausgewaschene Probe der in Wasser unlöslichen Sulfosäure mit Soda auflöst.

Hierauf wird filtrirt, vollständig ausgewaschen und die zurückbleibende, hellgelb aussehende Thioparatoluidinsulfosäure durch Soda ins Natronsalz übergeführt. Die mittelst der so gewonnenen Sulfosäure durch Diazotiren und Kuppeln mit Naphtolen etc. auf der Faser hervorzubringenden Farben sind viel schöner und kräftiger, als die mit der Sulfosäure des Rohthioparatoluidins erhältlichen. Der Grund dafür liegt darin, dass durch Extraktion mit Alkohol ausser etwas Verunreinigungen ein Körper ausgezogen wird, dessen Sulfosäure zwar auch auf der Faser fixirt wird, aber in Kombination mit Naphtolen nur schwache Farben liefert.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Abscheidung eines in Alkohol schwer löslichen Thioparatoluidins durch Auskochen des durch Schmelzen von 2 Thln. Paratoluidin mit 1,2 Thln. Schwefel bei 190 bis 250° entstehenden Thioparatoluidins mit starkem Alkohol.

2. Verfahren zur Darstellung einer Sulfosäure[1]) des in Alkohol schwer löslichen, nach Patentanspruch 1 erhältlichen Thioparatoluidins durch Einwirkung von 20- bis 30 procentiger, rauchender Schwefelsäure bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur.

Zu Band II, Seite 328: D. R.-P. Nr. **47136** vom 29. März 1888. — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. — Neuerungen in den durch die Patente Nr. 38802 und 40247 geschützten Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen, welche Baumwolle direkt färben, aus einer neuen Naphtoldisulfosäure.

Ersetzt man in den Patenten Nr. 38802 und 40247 bei der Herstellung von blauen Farbstoffen die daselbst erwähnten Naphtolsulfosäuren durch die neue Naphtoldisulfosäure des Patents Nr. 45776, so entstehen blaue Farbstoffe, welche sich vor den Farbstoffen aus den bisher angewendeten Naphtolsulfosäuren theils durch reinere Töne, theils durch gleichmässigeres und stärkeres Angehen an die Pflanzenfasern auszeichnen.

Beispiel: 24,4 kg Dianisidin werden mit 58 kg Salzsäure in 1000 Liter Wasser gelöst und durch Einlaufenlassen einer Lösung von 14 kg Natriumnitrit in 50 kg Wasser in salzsaures Tetrazodianisol übergeführt. Die so erhaltene Lösung lässt man alsdann in eine Auflösung von 35 kg trockenem Natronsalz der neuen Naphtoldisulfosäure und 41 kg essigsaurem Natrium in 1000 Liter Wasser einlaufen, wobei sich das erhaltene Zwischenprodukt aus 1 Mol. Tetrazodianisol und 1 Mol. Naphtoldisulfosäure bildet. Dasselbe wird sodann in eine alkalische Lösung von 35 kg des trockenen Natronsalzes der neuen Naphtoldisulfosäure eingetragen. Nach mehrstündigem Stehen wird das erhaltene Reaktionsprodukt zum Kochen erhitzt, dann der entstandene Farbstoff mit Kochsalz ausgefällt, abgepresst und getrocknet. Er färbt Baumwolle direkt im Glaubersalzbade blauviolett.

Ersetzt man in dem obigen Beispiel, ohne die anderen Verhältnisse zu ändern, die bei der Kombination mit dem Zwischenprodukt angewendeten 35 kg des neuen naphtoldisulfosauren Natrons durch dieselbe Menge des trockenen Natronsalzes, bezw. eines anderen Salzes einer der bekannten Naphtoldisulfosäuren, 15 kg Naphtol oder 25 kg naphtolmonosulfosaures Natron, so erhält man ebenfalls blaue Farbstoffe, welche Baumwolle direkt färben.

Die aus Dianisidin und der neuen α-Naphtoldisulfosäure erhaltenen Farbstoffe zeigen bei Weitem grünere Nüancen, als alle bisher in den Handel gebrachten substantiven Baumwollfarbstoffe.

---

[1]) Das Natronsalz dieser Sulfosäure bildet den wesentlichen Bestandtheil des seit längerer Zeit von A. G. Green entdeckten und von Brooke, Simpson und Spiller in den Handel gebrachten **Primulins** (vergl. S. 148). Derselbe Farbstoff wird auch als **Polychromin** [Geigy], **Thiochromogen** [Dahl], **Carnolin** [The Clayton Aniline Company Lim.], **Chamaeleongelb, Sulphin, Aureolin** in den Handel gebracht. Ueber die wissenschaftliche Untersuchung des Farbstoffes vergl. A. G. Green, Journ. of the society of chem. industr. (1888) **7**, 179; Ber. (1889) **22**, 968; P. Jacobson, Ber. (1889) **22**, 330; L. Gattermann, Ber. (1889) **22**, 422; R. Anschütz und G. Schultz, Ber. (1889) **22**, 580; W. Pfitzinger und L. Gattermann, Ber. (1889) **22**, 1063; L. Gattermann und P. Jacobson, Ber. (1889) **22**, 1372.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von blauen, substantiven Farbstoffen aus der neuen α-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 45776, darin bestehend, dass man diese neue Säure in den Patenten Nr. 38802 und 40247 an die Stelle der dort genannten Naphtolsulfosäuren setzt.

Zu Band II, Seite 288: D. R.-P. Nr. 47235 vom 25. April 1888. — K. Oehler. — Verfahren zur Darstellung neuer orangefarbener Azofarbstoffe aus Kresolkarbonsäuren.

Die unter der Bezeichnung „Kresotinsäuren" bekannten Oxytoluylsäuren, welche am besten aus den isomeren Kresolen mit Hülfe der Kolbe'schen oder Schmitt'schen Methode dargestellt werden können, sind bislang zur Erzeugung technisch werthvoller Azofarbstoffe nur in geringem Maasse nutzbar gemacht worden. Durch die vorliegende Erfindung wird eine derartige Verwerthung der Kresolkarbonsäuren in grösserem Umfange ermöglicht.

Ein Molekül der Kresolkarbonsäuren lässt sich mit der Tetrazoverbindung des Tolidins zu einem sogenannten Zwischenprodukte vereinigen, welches bei weiterer Einwirkung von Toluylendiaminsulfosäure neue, technisch brauchbare Azofarbstoffe liefert. Diese Farbstoffe färben Baumwolle im alkalischen Seifenbade ohne Beizen orange. Zu ihrer Darstellung verfährt man folgendermaassen:

Farbstoff aus 1 Mol. Tetrazoditolylchlorid, 1 Mol. Orthokresolkarbonsäure und 1 Mol. Toluylendiaminsulfosäure.

21,2 kg Tolidin werden in 500 kg Wasser und 48 kg Salzsäure von 20° B. gelöst. Die Lösung wird bei 0° mit einer Auflösung von 28 kg Natriumnitrit in 150 kg Wasser versetzt. Lässt man diese Tetrazoditolylchlorid enthaltende Flüssigkeit in eine Auflösung von 15,2 kg Orthokresolkarbonsäure und 20 kg calcinirter Soda in 300 kg Wasser einlaufen, so entsteht das Zwischenprodukt, welches sich allmählich als eine braune, gallertartige Masse ausscheidet; ist die Bildung desselben vollendet, so fügt man eine Auflösung von 20,2 kg Toluylendiaminsulfosäure und 6 kg Soda in 300 kg Wasser hinzu, rührt die Mischung 24 Stunden lang durch, erhitzt sie dann zum Kochen, salzt den Farbstoff aus und trocknet ihn nach dem Filtriren und Pressen. Derselbe färbt Baumwolle im alkalischen Seifenbade orange.

Wendet man in dem vorbeschriebenen Verfahren an Stelle der Orthokresolkarbonsäure die gleiche Menge Metakresolkarbonsäure (γ-Kresotinsäure, Beilstein's Handbuch S. 1459) an, so erhält man ebenfalls einen orangen Farbstoff, der dem ersten sehr ähnlich ist. Das Zwischenprodukt aus Tetrazoditolylchlorid und Metakresolkarbonsäure ist unlöslich in Wasser und von rothbrauner Farbe.

Die neuen Farbstoffe lösen sich mässig leicht in kaltem Wasser; diese Lösungen werden durch verdünnte Säuren braun gefällt. In koncentrirter Schwefelsäure lösen sich die Farbstoffe mit violettrother Farbe.

Patentanspruch: Darstellung orangefarbener Azofarbstoffe nach dem in dem Patent Nr. 31658 und dessen Zusatzpatent Nr. 44797 geschützten, aber in der Weise abgeänderten Verfahren, dass Tetrazoditolyl anstatt — wie in Patent Nr. 44797 — mit 1 Mol. Salicylsäure mit 1 Mol. Orthokresolkarbonsäure ($CH_3 : OH : COOH = 1 : 2 : 3$) oder Metakresolkarbonsäure ($CH_3 : OH : COOH = 1 : 3 : 4$) kombinirt wird, und als zweiter Komponent anstatt der im Patent Nr. 44797 genannten Amine Toluylendiaminsulfosäure benutzt wird.

Zu Band II, Seite 65: D. R.-P. Nr. 47274 vom 2. Mai 1888. — Charles S. Bedford, Leeds, England. — Verfahren zur Darstellung von gelben bis braunen Farbstoffen durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Gelbholzextrakt.

Vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von gelben, orange bis braunen Farbstoffen aus einigen Diazokörpern und Gelbholz (Kuba-, Tampiko-, Corinto-, Maracaibo-, Vera-Cruz- und Jamaikagelbholz); auch Mahagoniholz kann hierzu Verwendung finden. Von Diazoverbindungen werden angewendet: salzsaures, schwefelsaures oder salpetersaures Diazobenzol, Diazotoluol, Diazoxylol, Diazonaphtalin oder deren Sulfosäuren.

Zur Herstellung von Farbstoff aus Jamaikagelbholz werden 500 kg geschnittenes oder geraspeltes Holz in einer mit doppeltem oder Zwischenboden ausgestatteten Kufe durch öftere, auf einander folgende, etwa eine Stunde andauernde Kochungen mit Wasser, welchem Alkali oder Säure zugesetzt werden kann, ausgezogen. Zweckmässig ist ein Zusatz von etwa dreiprocentiger, krystallisirter Soda für die beiden ersten Kochungen. Bei einem grösseren Sodazusatz erhält die Farbe leicht einen stumpferen, matten Ton.

Meistens genügen zur vollständigen Extraktion sechs Kochungen, zweckmässiger wird die systematische Extraktion angewendet. Die erhaltenen, nicht zu koncentrirten Lösungen werden in mit Kühlschlange und Rührwerk versehenen Behältern bis auf etwa 16° C. abgekühlt und in einer offenen Kufe gesammelt.

In einen über dieser Kufe angeordneten Behälter werden 25 kg Anilin und $26^1/_2$ kg koncentrirte Schwefelsäure in 1200 Liter kalten Wassers eingetragen und hierzu allmählich unter beständigem Umrühren eine Lösung von 20 kg Natriumnitrit (98 procentig) gesetzt, um das Anilinsulfat in das Sulfat der Diazoverbindung überzuführen. Diese Lösung lässt man auf geeignete Weise, z. B. durch ein perforirtes Rohr unter beständigem Umrühren und unter Zusatz von Alkali in die Gelbholzflüssigkeit (ca. 8600 Liter) einlaufen, wobei sich der Farbstoff ausscheidet. War das Gelbholz unter Anwendung von Soda ausgekocht worden, so genügt ein allmählicher Zusatz von 50 kg Soda, hatte die Kochung aber mit reinem oder gar angesäuertem Wasser stattgefunden, so ist selbstverständlich entsprechend mehr Soda anzuwenden.

Der Niederschlag wird in einer Filterpresse gesammelt. Man erhält so ca. 625 kg einer steifen Paste, welche in dieser Form zum Färben benutzt oder nach Zusatz von etwas Alkali behufs Löslichmachung getrocknet und gemahlen werden kann. Die Toluol- und Xylolfarbstoffe werden in ähnlicher Weise hergestellt.

Zur Herstellung des braunen Naphtalinfarbstoffs löst man 33 kg Naphtylamin unter Kochen in ungefähr 1000 Liter Wasser, welches mit 96 kg Chlorwasserstoffsäure angesäuert ist. Nach dem Erkalten wird das Ganze auf ungefähr 2000 Liter verdünnt und mit 25 kg Natriumnitrit diazotirt. Diese Lösung wird dann in gleicher Weise, wie oben beschrieben, zu der Gelbholzlösung hinzugefügt.

Die auf diese Weise erhaltenen Farbstoffe sind Verbindungen des wesentlich aus Morin, bezw. Moringerbsäure ($C_{18}H_{10}O_6 + H_2O$) bestehenden Gelbholz- oder Mahagonifarbstoffs mit den angewendeten Diazoverbindungen.

Es wurden erhalten:

1.	aus Diazobenzolchlorid, Diazobenzolsulfat und Diazobenzolnitrat	orangegelbe,
2.	„ Diazobenzolsulfonsäure und Diazotoluolchlorid	braungelbe,
3.	„ Diazotoluolsulfat und Diazotoluolnitrat	orangefarbige,
4.	„ Diazotoluolsulfosäure und Diazoxylolchlorid	gelbbraune,
5.	„ Diazoxylolsulfosäure, Diazonaphtalinchlorid, Diazonaphtalinsulfat, Diazonaphtalinnitrat und Diazonaphtalinsulfosäure	braune Farbstoffe.

Diese Farbstoffe können auch in der Faser erzeugt werden, indem man z. B. Baumwolle so lange abwechselnd in die Diazo- und in die Gelbholzlösung eintaucht, bis die gewünschte Schattirung erreicht ist. Auch in dem Gelbholz selbst können dieselben erzeugt werden; in diesem Falle ist es rathsam, geraspeltes Holz statt geschnittenes anzuwenden, damit dasselbe leichter durchdrungen wird. Man taucht zu diesem Zweck 500 kg geraspeltes Holz in eine Lösung, welche erhalten ist aus 25 kg Anilin, 26$^1/_2$ kg Schwefelsäure, 20 kg Natriumnitrit und so viel Wasser, als zur Durchtränkung des Holzes nothwendig ist. Sobald die Lösung das Holz völlig durchzogen hat, wird ein schwacher Ueberschuss von Soda zugesetzt. Sobald letzterer sich mit dem Ganzen innig vereinigt hat, wird das Holz von dem Feuchtigkeitsüberschuss befreit, worauf dasselbe für Färbezwecke gebrauchsfertig ist.

Da das Gelbholz, wie oben gesagt, in der Natur in verschiedenen Sorten vorkommt und deshalb auch verschieden gehaltreich ist, so erfordern die verschiedenen Sorten auch einige Aenderungen in den anzuwendenden Mengen der Diazoverbindungen.

Patentansprüche: 1. Darstellung von Farbstoffen durch Behandlung eines wässerigen Auszuges von Gelbholz mit einer Lösung von salzsaurem, schwefelsaurem, salpetersaurem oder sulfonsaurem Diazobenzol, Diazotoluol, Diazoxylol oder Diazonaphtalin oder von mehreren dieser Verbindungen unter Zusatz von Alkali.

2. Erzeugung der durch Anspruch 1 gekennzeichneten Farbstoffe in dem zu färbenden Stoff oder Fasermaterial selbst, indem man letztere abwechselnd mit einer der in Anspruch 1 genannten Diazoverbindungen und mit einem wässerigen Auszug von Gelbholz behandelt.

Zu Band II, Seite 256: D. R.-P. Nr. 47301 vom 2. November 1888. — Gesellschaft für chemische Industrie, Basel. — Verfahren zur Darstellung von Tetrazofarbstoffen aus dem Aethylenäther des Paraamidophenols.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der neuen Tetrazofarbstoffe dient der Aethylenäther des Paraamidophenols, welcher bereits von E. Wagner (Journ. f. prakt. Chem. [2], 27, 206) durch Reduktion des Aethylenäthers des Paranitrophenols erhalten worden ist. Der hierbei entstehende p-Diamido-p-diphenoläthylenäther lässt sich mit Hülfe von salpetriger Säure leicht in eine Tetrazoverbindung überführen, welche sich mit aromatischen Aminen und Phenolen, sowie deren Sulfo- und Karbonsäuren zu Farbstoffen kombinirt. Diese Farbstoffe zeigen die bemerkenswerthe Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle anzufärben.

Darstellung eines gelben Farbstoffs aus Salicylsäure. Zur Darstellung der Tetrazoverbindung werden 10 kg des salzsauren p-Diamido-p-diphenoläthylenäthers in 7,5 kg koncentrirter Salzsäure und 200 Liter Wasser gelöst, die Lösung durch Zusatz von Eis unter 5° abgekühlt und hierauf durch allmähliches Hinzufügen einer abgekühlten Lösung von 4,6 kg Natriumnitrit in 10 Liter Wasser diazotirt.

Beim Eingiessen der leicht löslichen Tetrazoverbindung in eine Auflösung von 8,5 kg Salicylsäure und 10 kg Natronlauge von 33 Proc. in 300 Liter Wasser scheidet sich der Farbstoff in Form einer grünlichgelben Masse ab. Man lässt mehrere Stunden stehen, kocht alsdann auf, fällt den Farbstoff mit Kochsalz aus, filtrirt, presst und trocknet.

Dieser Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle aus kochsalzhaltigem Bade schwefelgelb an. Aehnliche Nüancen entstehen bei Anwendung der Kresolkarbonsäuren anstatt der Salicylsäure.

Darstellung eines orangebraunen Farbstoffs aus Naphthionsäure. Wird die oben beschriebene, aus 10 kg salzsaurem p-Diamido-p-diphenoläther dargestellte Tetrazoverbindung mit einer Auflösung von 15,5 kg naphthionsaurem Natron und 10 kg Natronlauge von 33 Proc. in 300 Liter Wasser vermischt, so scheidet sich nach kurzem Stehen der Farbstoff in gelbbraunen Flocken ab.

Man kocht auf, salzt den Farbstoff aus, filtrirt und trocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle mit gelbbrauner Farbe an.

Verwendet man anstatt der Naphthionsäure die Brönner'sche β-Naphtylaminmonosulfosäure oder die β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure, so entstehen ganz ähnliche, direkt färbende Farbstoffe.

Darstellung eines rothen Farbstoffs aus der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure. Man lässt die aus 10 kg salzsaurem p-Diamido-p-diphenoläthylenäther bereitete Tetrazoverbindung langsam zu einer Auflösung von 16 kg β-naphtolmonosulfosaurem Natron (Schäffer) in 10 kg Natronlauge von 33 Proc. und 400 Liter Wasser einfliessen. Es entsteht hierbei ein rother Farbstoff. Bei Anwendung von β-Naphtol-δ-monosulfosäure anstatt der Schäffer'schen Säure erhält man ebenfalls einen rothen Farbstoff, der sich in seinen Färbeeigenschaften dem vorher beschriebenen sehr ähnlich verhält.

Das Kombinationsprodukt der Tetrazoverbindung mit β-Naphtoldisulfosäure R erzeugt auf ungebeizter Baumwolle ein sehr schönes Rosaroth.

Die Farbstoffe aus den Naphtolsulfosäuren eignen sich auch als Wollfarbstoffe.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Tetrazofarbstoffen, darin bestehend, dass 1 Mol. der Tetrazoverbindung aus dem p-Diamido-p-diphenoläthylenäther kombinirt wird mit 2 Mol.

a) Salicylsäure;
b) Naphthionsäure;
β-Naphtylaminmonosulfosäure von Brönner,
β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure;
c) β-Naphtolmonosulfosäure von Schäffer,
β-Naphtol-δ-monosulfosäure,
β-Naphtoldisulfosäure R.

Zu Band I, Seite 310: D. R.-P. Nr. 47349 vom 26. Oktober 1888. — Dr. Hugo Erdmann. — Verfahren zum Färben von Haaren und Federn.

Wenn man weisse Haare oder Federn mit einer wässerigen oder alkoholischen Lösung von p-Phenylendiamin durchtränkt und sie dann der langsamen Oxydation durch die Luft überlässt oder in einem zweiten Bade mit Oxydationsmitteln behandelt, so werden die Haare oder Federn gefärbt. Je nach der Wahl des Oxydationsmittels und der Koncentration der Lösungen ist die erzielte Farbe hell oder dunkel, sie variirt vom hellsten Blond bis zum tiefsten Blauschwarz. Als Oxydationsmittel eignen sich besonders Eisenchlorid, übermangansaure Salze, Chlor und unterchlorigsaure Salze, doppelt chromsaures Kalium und Wasserstoffsuperoxyd. Die Färbungen sind echt, d. h. sie färben nicht ab und lassen sich durch Wasser nicht abwaschen.

Folgende Beispiele mögen das Verfahren näher erläutern:

20 g reines p-Phenylendiamin — oder 33,5 g salzsaures p-Phenylendiamin und 14 g Aetznatron — werden in einem Liter Wasser gelöst. Die abgeschnittenen oder lebenden Haare, welche vorher entfettet sind, werden mit dieser Lösung durchtränkt und passiren darauf noch feucht ein zweites Bad, bestehend aus einer 3 procentigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd. Die Wirkung ist keine momentane, aber nach Verlauf eines Tages sind die Haare tief dunkel gefärbt; durch Wiederholung derselben Operation erzielt man ein Blauschwarz.

Wird in diesem Beispiel die Wasserstoffsuperoxydlösung durch eine 5 procentige Lösung von Eisenchlorid in Wasser ersetzt, so wird eine braune Farbe erzielt.

Das p-Phenylendiamin lässt sich bei diesem Verfahren durch andere ähnliche Basen, wie Dimethyl-p-phenylendiamin (Schmelzp. 41°), Tolylen-p-diamin (Schmelzp. 65°), sowie einige der isomeren Naphtylendiamine ersetzen. Dadurch ändert sich die Farbennüance mitunter: so färbt z. B. 1-5-Naphtylendiamin (Schmelzp. 190°) bei nachfolgender Behandlung mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung die Haare und Federn tief dunkel, fast schwarz.

Da die zur Verwendung kommenden Substanzen unschädliche sind, so empfiehlt sich das beschriebene Verfahren namentlich zum Färben von Kopf- und Barthaar, und scheint dasselbe geeignet, die als Haarfärbemittel im Handel befindlichen gesundheitsschädlichen Metallsalzlösungen, bezw. kupferhaltigen Pyrogallussäurelösungen zu ersetzen.

Patentanspruch: Verfahren zum Färben von Haaren und Federn durch Behandlung mit einer wässerigen oder alkoholischen Lösung von p-Phenylendiamin, Dimethyl-p-phenylendiamin (Schmelzp. 41°), Tolylen-p-diamin (Schmelzp. 65°) oder 1-5-Naphtylendiamin (Schmelzp. 188 bis 190°) und nachfolgende Oxydation durch den Sauerstoff der Luft oder durch Wasserstoffsuperoxyd, Eisenchlorid, übermangansaure Salze, unterchlorigsaure Salze oder Kaliumdichromat.

Zu Band I, Seite 63: D. R.-P. Nr. 47364 vom 3. Oktober 1888. — Dr. Dehnst. — Verfahren zur Reinigung von Rohnaphtalin durch Destillation über Schwefel.

Der Erfinder hat gefunden, dass die Verunreinigungen des Rohnaphtalins, welche nur wenige Procente desselben ausmachen, gleichwohl dasselbe aber zur Darstellung von chemischen Präparaten, wie Naphtol, Naphtylamin, unbrauchbar machen, durch Behandlung mit Schwefel in der Siedehitze unter Schwefelwasserstoffentwickelung in hochsiedende Körper übergehen und in Folge des hohen Siedepunktes derselben sich leicht durch Destillation vom unveränderten Naphtalin, welches unter diesen Umständen unverändert bleibt, trennen lassen.

Je nach der Reinheit des Rohnaphtalins schwankt die anzuwendende Menge Schwefel zwischen $1/2$ bis 2 Proc. vom Gewichte des zu reinigenden Naphtalins.

Während bisher zur Reinigung von Rohnaphtalin eine Destillation über Schwefelsäure und Braunstein oder Schwefelsäure allein mit folgender Destillation über Natronhydrat angewendet wurde, wobei enorme Mengen schwefliger Säure sich entwickelten und die Gesundheit der Arbeiter auf das Bedenklichste in Frage stellen, wobei ferner ein Verlust von bis zu 25 Proc. des angewendeten Naphtalins fast unvermeidlich war, tritt bei der Destillation von Rohnaphtalin über Schwefel nur eine kleine der geringen angewendeten Schwefelmenge entsprechende Menge Schwefelwasserstoff auf, welche leicht durch Absorption über Kalkmilch oder Natron unschädlich gemacht wird.

Es bietet das neue Verfahren dem alten gegenüber also folgende Vortheile:

1. grösseren Schutz der Gesundheit der Arbeiter,
2. grössere Billigkeit durch geringere und billigere Rohmaterialien,
3. grössere Ausbeute an absolut reinem Endprodukt.

Beispiel: 1000 kg Rohnaphtalin werden in einem Destillationskessel geschmolzen, auf etwa 120 bis 125° C. erhitzt und nun 5 kg Stangenschwefel oder Schwefelblüthen zugegeben. Der Schwefel löst sich leicht, und bei etwa 170° C. beginnt Schwefelwasserstoffentwickelung. Es wird flott destillirt und das Destillat so lange aufgefangen, bis es gelb gefärbt übergeht, was aber nur der Fall ist bei den letzten 5 Proc. Diese letzte Fraktion wird für sich gesammelt, um zur folgenden Operation zugegeben zu werden. Die Hauptfraktion kann einer zweiten Destillation über Natronhydrat in der Menge von $1/2$ bis 1 Proc. unterworfen werden und stellt dann schneeweisses, zur Darstellung von Naphtol und Naphtylamin vorzüglich geeignetes Handelsnaphtalin dar.

Patentanspruch: Verfahren zur Reinigung von Rohnaphtalin durch Erhitzen mit $1/2$ bis 2 Proc. Schwefel auf 170 bis 175° und nachfolgende schnelle Destillation.

Zu Band II, Seite 765: D. R.-P. Nr. 47375 vom 11. September 1888. — Gesellschaft für chemische Industrie. — Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe aus α-Azonaphtalinmetaamidophenol, bezw. den Alkylderivaten desselben.

Die Erfindung besteht in der Darstellung violetter, hauptsächlich aber blauer Farbstoffe aus den bei der Kombination von α-Diazonaphtalin mit Metaamidophenol, bezw. Dimethylmetaamidophenol und Diäthylmetaamidophenol entstehenden Azokörpern.

Diese Azokörper liefern bei der Behandlung mit Reduktionsmitteln Gemenge von Basen, welche bereits unter dem Einflusse des Luftsauerstoffs, viel rascher dagegen bei Anwendung von Oxydationsmitteln zu Farbstoffen kondensirt werden.

Bei der Reduktion der Azokörper, gebildet aus α-Diazonaphtalin und Dimethylmetaamidophenol und Diäthylmetaamidophenol entstehen einerseits α-Naphtylamin und andererseits Amidodimethyl-m-amidophenol, bezw. Amidodiäthyl-m-amidophenol. Die beiden letzteren Basen sind in Wasser leicht löslich und bilden mit Säuren äusserst leicht lösliche Salze. Sie zeigen die bemerkenswerthe Eigenschaft, für sich in wässeriger Lösung mit Oxydationsmitteln behandelt, unter Abspaltung von Ammoniak in blaue Farbstoffe überzugehen.

Die Reduktion der Azoderivate gelingt leicht mit den meisten der üblichen Reduktionsmittel.

Zweckmässig arbeitet man beispielsweise wie folgt:

20 kg α-Azonaphtalindiäthylmetaamidophenol werden in circa 60 bis 80 kg starker Essigsäure gelöst. Hierauf versetzt man die Lösung mit circa 10 kg Salzsäure und trägt in die intensiv braunroth gefärbte Flüssigkeit so lange Zinkstaub in kleinen Portionen und unter zeitweisem Abkühlen ein, bis die braunrothe Färbung beinahe verschwunden ist, was nach dem Eintragen von circa 12 bis 14 kg Zinkstaub eintritt. Hierauf setzt man 80 Liter Wasser und 20 kg Salzsäure zu, erwärmt einige Zeit auf 100° und filtrirt hierauf von dem unangegriffenen Zinkstaub ab.

Die Abscheidung und Reindarstellung der Basen aus der Reduktionsflüssigkeit ist wegen der grossen Tendenz, sich bei Gegenwart von Sauerstoff zu Farbstoffen zu kondensiren, eine umständliche. Die Isolirung der Basen ist auch gar nicht nöthig, indem es leicht gelingt, die nach der Reduktion in Lösung befindlichen Basen direkt auf Farbstoffe zu verarbeiten.

Bei der Oxydation des Gemisches von Reduktionsprodukten, wie es durch Reduktion der Azokörper erhalten wird, ist es zu empfehlen, so viel Salzsäure hinzuzufügen, um die Basen in Form ihrer neutralen Salze in Lösung zu bringen.

Als Oxydationsmittel können verwendet werden:

Ferricyanüre, Hypochlorite, Eisenchlorid, Permanganate, Superoxyde, insbesondere aber Chromate.

Man verfährt bei der Oxydation zum Beispiel wie folgt:

Man verdünnt die in der vorher beschriebenen Weise erhaltene Lösung der Reduktionsprodukte auf circa 400 Liter und versetzt dieselbe so lange nach und nach mit einer Lösung von Kaliumbichromat, welche 10 bis 12 kg des Salzes enthält, bis eine filtrirte Probe der Farbbrühe, auf weiteren Zusatz von Bichromat und darauf folgendes Aufwärmen, keine Abscheidung des blauen Farbstoffs mehr giebt. Man kocht nach einiger Zeit auf, salzt den Farbstoff aus, filtrirt noch warm ab, presst und trocknet.

Durch Umlösen wird der Farbstoff gereinigt. Derselbe bildet ein metallglänzendes Pulver. Das Chlorhydrat löst sich schwer in heissem Wasser mit grünblauer Farbe, leichter in verdünntem Alkohol. Die verdünnten alkoholischen Lösungen zeigen eine kupferrothe Fluorescenz. Die blau gefärbten Farbstofflösungen werden auf Zusatz von Reduktionsmitteln entfärbt, beim Hinzufügen von Oxydationsmitteln wird die blaue Färbung wieder hergestellt. — Statt des Chlorhydrates kann auch das leichter lösliche Sulfat

verwendet werden. Der so erhaltene Farbstoff färbt die animalische Faser, sowie tannirte Baumwolle blau.

Ganz auf dieselbe Weise, wie durch Reduktion von α-Azonaphtalindiäthylmetaamidophenol und darauf folgende Oxydation der erhaltenen Produkte ein blauer Farbstoff entsteht, wird aus dem α-Azonaphtalindimethylmetaamidophenol durch analoge Behandlung ein blauer Farbstoff gebildet, der mit dem ersteren grosse Aehnlichkeit zeigt, sich aber durch die geringere Löslichkeit seiner Salze in Wasser unterscheidet.

Der Farbstoff, welcher aus dem α-Azonaphtalinmetaamidophenol durch Reduktion und darauf folgende vorsichtige Oxydation erhalten werden kann, ist violett, beansprucht jedoch kein technisches Interesse.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe, darin bestehend, dass die aus α-Diazonaphtalin und dem Dimethylmetaamidophenol, bezw. Diäthylmetaamidophenol entstehenden Azokörper der Reduktion unterworfen werden und das hierbei entstehende Gemisch von α-Naphtylamin und Amidodimethylmetaamidophenol, bezw. Amidodiäthylmetaamidophenol, mit folgenden Oxydationsmitteln behandelt wird: Ferricyankalium, Chlorkalklösung, Eisenchlorid, Kaliumpermanganat, Bleisuperoxyd, insbesondere aber mit Kaliumbichromatlösung.

Zu Band II, Seite 264: D. R.-P. Nr. 47426 vom 25. April 1888. — Frédéric Reverdin & Ch. de la Harpe (übertragen an die Badische Anilin- und Sodafabrik). — Verfahren zur Darstellung von Paraphenylendiaminsulfosäure und von Azofarbstoffen, die daraus abgeleitet sind.

21 kg Paraphenylendiaminsulfat werden nach und nach unter fortwährendem Umrühren in 80 kg rauchende Schwefelsäure von ca. 25 Proc. Anhydridgehalt eingetragen. Dann wird die Masse auf 140° C. erwärmt und auf dieser Temperatur so lange gehalten, bis eine in Wasser gelöste und alkalisch gemachte Probe an Aether kein Paraphenylendiamin mehr abgiebt. Ist dieser Punkt eingetreten, so wird das Produkt mit etwa 100 Litern eiskalten Wassers verdünnt und die gebildete Sulfosäure von der überschüssigen freien Schwefelsäure auf übliche Weise getrennt.

Wie die Baryumbestimmung ergeben hat, besteht die neue Sulfosäure hauptsächlich aus einer Paraphenylendiamindisulfosäure. Die rohe Säure, wie solche durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das p-Phenylendiamin erhalten wird, ist schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser. In reinem Alkohol ist sie sowohl in der Wärme wie in der Kälte sehr schwer löslich, dagegen ist sie ziemlich löslich in verdünntem Alkohol und leicht in Alkalien. Aether löst sie nicht. Sie lässt sich nur theilweise durch salpetrige Säure direkt in das Tetrazoderivat überführen; auch bei Gegenwart überschüssiger, salpetriger Säure entsteht hauptsächlich eine Diazoverbindung, die höchst beständig und wahrscheinlich das Anhydrid ist von der Formel:

$$C_6H_2\left\{\begin{matrix} NH_2 \\ SO_3H \\ N{=}N \\ SO_3 \end{matrix}\right. \begin{matrix} \\ \\ \Big\} \\ \end{matrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \end{bmatrix}.$$

Dieses Diazoderivat krystallisirt aus der auf dem Wasserbade koncentrirten sauren Lösung.

Die p-Phenylendiamindisulfosäure krystallisirt in völlig reinem Zustande aus heissem Wasser in feinen, glänzenden, fast weissen Nädelchen, welche kein Krystallwasser einschliessen. Ihre Löslichkeit in Wasser bei 14,5° C. beträgt 22,9 Thle. für 100 Thle. Wasser. Bromdämpfe sind ohne Wirkung auf die trockene Säure, dagegen färben sie eine wässerige Lösung derselben zunächst intensiv grasgrün und schliesslich olivenbraun. Die Disulfosäure ist eine starke Säure und treibt Salzsäure aus Kochsalz aus, aus welchem Grunde es unmöglich ist, die Disulfosäure aus ihren Salzen durch HCl völlig frei zu machen. Lässt man Schwefelsäure oder Salzsäure im Ueberschusse auf das neutrale Natronsalz einwirken, so erhält man das saure Natronsalz, welches aus heissem Wasser in grossen, weissen, glänzenden Nadeln krystallisirt. Dasselbe ist leicht in heissem, bedeutend weniger in kaltem Wasser mit schwach bläulicher Fluorescenz löslich; sehr wenig löst es sich in koncentrirtem, ziemlich leicht in verdünntem Alkohol. Je nachdem das Salz mit Hülfe von Schwefelsäure oder von Salzsäure bereitet wird, hat dasselbe einen verschiedenen Krystallwassergehalt.

Mit H_2SO_4 bereitet, enthält dasselbe 16,58 Proc. H_2O, entsprechend der Formel $C_6H_2(NH_2)_2(S_2O_6NaH)$ 3 aq.; mit HCl bereitet, aber 27,21 Proc. H_2O, entsprechend 6 aq.

Befeuchtet man das wasserfreie Natronsalz mit Wasser, so wird letzteres unter gleichzeitiger Aufquellung des Salzes absorbirt. Bromdämpfe färben das trockene Salz sowie die wässerige Lösung desselben zunächst grün und später braungelb.

Sämmtliche Salze der Säure sind leicht löslich und färben sich sowohl in feuchtem Zustande als auch in Lösung durch Oxydation an der Luft braunroth. Die alkalischen und erdalkalischen Salze geben blau fluorescirende Lösungen. Das normale und das saure Ammoniumsalz krystallisirt in langen, feinen Nadeln.

Oxydationsmittel wie Eisenchlorid oder Kaliumbichromat färben die Lösungen der Salze intensiv violett, Silbernitrit wird reducirt.

Das neutrale Baryumsalz krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, sternförmig gruppirten, derben Nadeln, welche schon im Exsiccator einen Theil ihres Krystallwassers verlieren. 100 Thle. Wasser lösen bei 21° C. 11,9 Thle. wasserfreies Baryumsalz, in Alkohol ist dasselbe unlöslich.

Zur Herstellung der Farbstoffe dieser Sulfosäure mit α- oder β-Naphtol z. B. verfährt man wie folgt:

Die Paste der Sulfosäure wird in bekannter Weise mit 6,9 kg Natriumnitrit diazotirt und hierauf mit einer alkalischen Lösung von 14,3 kg α- oder β-Naphtol versetzt. Man erhält eine rothe Lösung, die nochmals mit der vorerwähnten Menge Natriumnitrit diazotirt und ebenfalls in eine alkalische Lösung von 14,3 kg α- oder β-Naphtol gegossen wird. Der hierdurch gebildete Farbstoff wird abfiltrirt, gewaschen und resultirt dann in Teigform, in welcher er auch zur Verwendung kommt.

Die nach diesem Verfahren gewonnenen neuen Farbstoffe sind zwar nur wenig in Wasser löslich, aber doch in solchem Maasse, dass die Fixirung derselben auf der Faser sicher gelingt.

Sie ziehen im sauren Bade auf Seide und Wolle und geben tief dunkelblaue Töne, die sich besonders nach Behandlung mit Kaliumbichromat als sehr lichtecht bewähren. Die lichtere Nüance des α-Naphtolfarbstoffs spielt ins Violett hinüber, während die β-Naphtolfarbstoffe mehr schwarz erscheinen. Namentlich auf Wolle angewendet und nach der Behandlung mit Kaliumbichromat liefern letztere Farbstoffe ein sehr schönes und echtes Schwarz.

Praktische Resultate sind bis jetzt erhalten worden durch Verbindung der p-Diaminsulfosäure mit α- und β-Naphtol, der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure und dem α-Dioxynaphtalin. In dem obigen Beispiel kann man das α-Naphtol durch die anderen der genannten Substanzen ersetzen.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung einer Disulfosäure des p-Phenylendiamins, darin bestehend, dass 1 Thl. Paraphenylendiaminsulfat mit ca. 4 Thln. 25 procentiger, rauchender Schwefelsäure bei einer Temperatur von 140° C. bis zur totalen Sulfurirung des Diamins behandelt wird.

2. Das Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der erwähnten Sulfosäure durch Verbindung dieser Sulfosäure mit α- und β-Naphtol.

Zu Band II, Seite 800: D. R.-P. Nr. 47549 vom 18. März 1888; Zusatz zum Patent Nr. 40886. — L. Durand, Huguenin und Co. — Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe aus substituirten Diaminen und Nitrosokörpern.

Durch das D. R.-P. Nr. 40886 ist die Einwirkung von Nitrosokörpern auf die sekundären, phenylirten Derivate des Naphtylendiamins geschützt. Bei analoger Verwendung der entsprechenden Substitutionsprodukte des m-Phenylendiamins entstehen ebenfalls blaue Farbstoffe. Die so gewonnenen Farbstoffe färben Wolle und Seide in saurem Bade, sowie tannirte Baumwolle dunkelblau. Besonders hervorzuheben ist, dass 2 Aeq. des Nitrosokörpers mit 1 Aeq. des Diamins sich kondensiren lassen.

Wir verfahren beispielsweise wie folgt:

I. 26 kg Diphenyl-m-phenylendiamin: $C_6H_4(NHC_6H_5)_2$, werden in 100 kg Alkohol vertheilt und 55 kg salzsaures Nitrosodimethylanilin hinzugegeben. Durch gelindes Erwärmen wird die Reaktion eingeleitet. Sobald kein unangegriffener Nitrosokörper mehr vorhanden ist, wird der Alkohol abgedampft. Der bronceglänzende Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und der Farbstoff aus der filtrirten, wässerigen Lösung mit Kochsalz oder Chlorzink ausgefällt. Der Farbstoff löst sich leicht in Wasser und Alkohol mit blauer Farbe auf, damit erzeugte Färbungen sind von grosser Licht- und Luftbeständigkeit, auch zeigen sie grosse Echtheit gegen den Einfluss von Alkalien und Säuren.

II. 28 kg Ditolyl-m-phenylendiamin: $C_6H_4(NHC_6H_4.CH_3)_2$, werden in 90 kg Eisessig gelöst und allmählich 50 kg salzsaures p-Nitrosomethylanilin: $NOC_6H_4NH(CH_3)$, unter gelindem Erwärmen eingetragen. Nach vollendeter Farbstoffbildung wird mit Wasser verdünnt und der Farbstoff ausgefällt. Er gleicht im Wesentlichen dem oben beschriebenen.

Werden die angegebenen Mengenverhältnisse in der Weise abgeändert, dass das Quantum der Nitrosokörper verringert wird (z. B. auf 26 kg Diphenylmetaphenylendiamin nur 28 kg salzsaures Nitrosodimethylanilin), so entstehen Farbstoffe von etwas rötherer Nüance.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 40886, indem zur Kondensation mit den Nitrosoderivaten des mono- oder dialkylirten Anilins statt des substituirten Naphtylendiamins die analog konstituirten Derivate des m-Phenylendiamins verwendet werden.

Zu Band I, Seite 242: D. R.-P. Nr. 47599 vom 3. Juli 1888. — Dr. Albert Bauer. — Verfahren zur Herstellung von künstlichem Moschus, resp. von nitrirten Kohlenwasserstoffen der Gruppe $C_{11}H_{16}$.

Zweck gegenwärtiger Erfindung ist der Ersatz, bezw. die Verbilligung des Moschus. Toluol wird mit den Halogenverbindungen des Butans gemischt und am Rückflusskühler unter Zusatz von Aluminiumchlorid oder Aluminiumbromid gekocht. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser versetzt und mit Wasserdampf destillirt, die zwischen 170 bis 200° C. übergehende Fraktion aufgefangen und mit rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure behandelt. Das erhaltene Produkt wird nach dem Waschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält gelblichweisse, stark nach Moschus riechende Krystalle, welche in Alkohol gelöst und mit einer Spur Ammoniak oder kohlensaurem Ammonium versetzt, eine der Moschustinktur höchst ähnliche Flüssigkeit liefern.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von künstlichem Moschus, darin bestehend, dass Toluol mit Butylchlorid, -bromid oder -jodid und Aluminiumchlorid erhitzt, das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt und mit Dampf destillirt wird, die bei 170 bis 200° siedende Fraktion mit rauchender Salpeter- und Schwefelsäure behandelt, und das aus Alkohol umkrystallisirte Produkt mit etwas Ammoniak oder Ammoniumkarbonat versetzt wird.

Zu Band I, Seite 471: D. R.-P. Nr. 47600 vom 7. August 1888. — Dr. Th. Curtius. — Verfahren zur Darstellung von Hydrazinverbindungen.

Vorliegende Erfindung betrifft die Darstellung von Salzen des Diamids (Hydrazins), welche für die Medicin, Photographie praktische Verwendung zu finden bestimmt sind.

Das den Gegenstand derselben bildende Verfahren beruht im Wesentlichen in der Anwendung von Triazoessigsäure, welche man aus Diazoessigestern vermittelst Aetzalkalien gewonnen hat.

Erhitzt man nämlich Diazoessigäther mit koncentrirter Alkalilauge, so erhält man nach folgender Gleichung, in welcher das Alkalimetall mit Me^{I} bezeichnet ist:

$$3\,CHN_2CO_2C_2H_5 + 3\,Me^{I}HO = C_3H_3N_6\begin{cases}CO_2Me^{I}\\CO_2Me^{I}\\CO_2Me^{I}\end{cases} + 3\,C_2H_5OH,$$

(Diazoessigäther) (triazoessigsaures Alkali)

triazoessigsaures Alkali, aus welchem man mit Hülfe einer Säure die Triazoessigsäure frei macht.

Wird dieselbe mit einer koncentrirten Säure gekocht, so entsteht nach folgender Gleichung, in welcher die Säure mit $R^{II}H_2$ bezeichnet ist:

$$C_3H_3N_6\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases} + 3\,R^{II}H_2 + 6\,H_2O = 3\,N_2H_4R^{II}H_2 + 3\,HCOOH + 3\,CO_2,$$

(Triazoessigsäure) (Hydrazinsalz)

Hydrazinsalz, welches, falls es schwer löslich ist, wie das Hydrazinsulfat, sich beim Erkalten zu einem bedeutenden Theil rein ausscheiden wird, während der übrige Theil in Lösung bleibt. War das Hydrazinsalz leicht löslich, wie z. B. salzsaures Hydrazin, so bleibt die ganze Menge in der Lauge.

Schüttelt man eine Hydrazinsalzlösung mit einem aromatischen Aldehyd (als Bittermandelöl, Salicylaldehyd, Nitrobenzaldehyde, Zimmtaldehyd), so scheidet sich nach folgender Gleichung, für welche Bittermandelöl als Beispiel genommen ist:

$$\underset{\text{(Hydrazinsalz)}}{N_2H_4R''H_2} + 2\,C_6H_5CHO = \underset{\substack{\text{(Benzalazin)}\\\text{(Benzylidenhydrazin)}}}{N_2(CHC_6H_5)_2} + 2\,H_2O + R''H_2,$$

eine Aldehydhydrazinverbindung aus, welche durch Kochen mit einer Säure wieder in reines Hydrazinsalz und Aldehyd sich umsetzt, welches letztere wieder Verwendung finden kann.

Demgemäss kann man das vorliegende Verfahren folgendermaassen ausführen, wenn man als Alkali Aetznatron, als Säure Schwefelsäure und als Aldehyd Bittermandelöl benutzt, welche drei selbstverständlich durch die entsprechenden Mengen anderer Alkalien, bezw. Säuren, bezw. aromatischer Aldehyde, wie schon angegeben, ersetzt werden können, wobei zu bemerken ist, dass bei Anwendung solcher Säuren, welche leicht lösliche Hydrazinsalze bilden, wie die Salzsäure, die Gesammtmasse des Hydrazinsalzes erst durch die Aldehydbehandlung gewonnen wird.

Zu 4 kg auf 100° erhitzter, koncentrirter Natronlauge (2 Thle. Aetznatron und 3 Thle. Wasser) lässt man 1 kg Diazoessigäther: $CHN_2CO_2C_2H_5$, unter beständigem Umrühren allmählich zufliessen und digerirt die gelbe, breiige Masse so lange, bis der Geruch nach Diazoessigäther verschwunden ist.

Nach der Gleichung

$$\underset{\text{(Diazoessigäther)}}{3\,CHN_2CO_2C_2H_5} + 3\,NaOH = \underset{\text{(triazoessigsaures Natron)}}{C_3H_3N_6{\left\langle\begin{matrix}CO_2Na\\CO_2Na\\CO_2Na\end{matrix}\right.}} + 3\,C_2H_5OH$$

entsteht triazoessigsaures Natron.

Man versetzt mit 15 kg 90procentigem Alkohol, rührt das abgesaugte und mit Alkohol ausgewaschene, lufttrockene Salz (Ausbeute ca. $1^1/_4$ kg) mit $4^1/_2$ kg verdünnter Schwefelsäure (2 Thle. Wasser und 1 Thl. Schwefelsäure) an und filtrirt nach zwölfstündigem Stehen die ausgeschiedene Triazoessigsäure: $C_3H_3N_6{\left\langle\begin{matrix}COOH\\COOH\\COOH\end{matrix}\right.}$ (Schmelzpunkt 151°), ab.

1 kg Triazoessigsäure wird mit 8 Liter Wasser und 1 kg koncentrirter Schwefelsäure zum Kochen erhitzt, bis unter Entfärbung der Lösung die Gasentwickelung beendet ist.

Nach dem Erkalten scheidet sich das nach der Gleichung

$$\underset{\text{(Triazoessigsäure)}}{C_3H_3N_6{\left\langle\begin{matrix}COOH\\COOH\\COOH\end{matrix}\right.}} + 3\,SO_4H_2 + 6\,H_2O = \underset{\text{(Hydrazinsulfat)}}{3\,N_2H_4SO_4H_2} + 3\,HCOOH + 3\,CO_2$$

in berechneter Menge gebildete, schwer lösliche Hydrazinsulfat in reinem Zustande aus. Um aus den sauren, beliebig verdünnten und selbst stark verunreinigten Mutterlaugen alles Hydrazin zu gewinnen, werden dieselben so lange mit Bittermandelöl geschüttelt, als nach der Gleichung

$$\underset{\text{(Hydrazinsulfat)}}{N_2H_4SO_4H_2} + 2\,C_6H_5CHO = \underset{\substack{\text{(Benzalazin)}\\\text{(Benzylidenhydrazin)}}}{N_2(CHC_6H_5)_2} + 2\,H_2O + SO_4H_2$$

eine Ausscheidung von in Wasser und Säuren ganz unlöslichem Benzalazin (Benzylidenhydrazin): $N_2(CHCH_5)_2$ (Schmelzp. 93°), entsteht. Letzteres wird abfiltrirt und durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (resp. Salzsäure etc.) in Hydrazinsulfat (resp. Hydrazinchlorid etc.) und Bittermandelöl zurückverwandelt:

$$N_2(CHC_6H_5)_2 + 2\,H_2O + SO_4H_2 = N_2H_4SO_4H_2 + 2\,C_6H_5CHO.$$

Patentansprüche: 1. Herstellung von Salzen des Diamids (Hydrazins) aus Diazoessigestern durch vorhergehende Ueberführung der letzteren mittelst Aetzalkali in triazoessigsaure Salze, bezw. Triazoessigsäure, zu dem Zweck, letztere mittelst einer Säure in Hydrazinsalz umzusetzen.

2. Behandlung der bei dem durch Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahren erhaltenen Hydrazinsalzlösungen, sowie von Hydrazinsalzlösungen überhaupt mit aromatischen Aldehyden zu dem Zweck, durch Abscheidung von Hydrazinaldehydverbindungen und darauf folgende Zersetzung dieser abgeschiedenen Verbindungen mittelst Säuren unter gleichzeitiger Wiedergewinnung des angewendeten Aldehyds reines Hydrazinsalz zu erhalten.

Zu Band II, Seite 178: D. R.-P. Nr. 47762 vom 2. December 1888. — Gesellschaft für chemische Industrie. — Verfahren zur Darstellung von gelben und orangegelben Azofarbstoffen aus Aethylendiphenyldiamin und Aethylen-o-ditolyldiamin.

Die vorliegende Erfindung bezweckt die Darstellung einer Reihe neuer, Baumwolle ohne Beize färbender Farbstoffe durch Kombination gewisser, durch die Aethylengruppe paarweise verbundener sekundärer und tertiärer Monamine mit Diazoverbindungen. Von solchen verkuppelten Aminen haben uns bis jetzt die folgenden ein technisches Resultat geliefert. Das Aethylendiphenyldiamin (Hofmann, Jahresber. 1859, 388), das Aethylen-o-ditolyldiamin (Mauthner, Suida, Monatshefte 7, 231), sowie dessen Methyl- und Aethylsubstitutionsprodukte. Diese Basen besitzen die bemerkenswerthe Eigenschaft, mit 1 und 2 Mol. einer Diazoverbindung in Reaktion zu treten. Die Darstellung der hier beschriebenen Farbstoffe geschieht daher stets in der Weise, dass man 1 bis 2 Mol. einer Diazoverbindung auf 1 Mol. einer der vorerwähnten Basen einwirken lässt. Bei Anwendung von Diazobenzol und Diazonaphtalin entstehen in Wasser unlösliche Azokörper, welche erst durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure in wasserlösliche Farbstoffe übergeführt werden müssen. Man verwende daher zweckmässig die Diazoverbindung von Amidosulfosäuren.

Im Nachstehenden sind die Farbstoffkombinationen, welche uns bisher günstige Resultate geliefert haben, aufgeführt.

Aethylendiphenyldiamin kombinirt mit den Diazoverbindungen aus:

1. Sulfanilsäure. Der Farbstoff stellt ein orangegelbes, in Wasser leicht lösliches Pulver dar. Er färbt Baumwolle im alkalischen, kochsalzhaltigen Bade satt orangegelb.

   Die Färbungen sind luft- und lichtbeständig.

2. Metanilsäure. Orangegelbes Pulver, färbt ungebeizte Baumwolle gelb.
3. m-Amidobenzoësäure. Gelbes, schwer lösliches Pulver, färbt Baumwolle gelb.
4. o-Toluidinsulfosäure. Orangefarbenes Pulver, färbt orangegelb.
5. p-Toluidinsulfosäure. Färbt orangegelb.
6. Xylidinsulfosäure. Orangegelbes Pulver, färbt im alkalischen Bade orangegelb.
7. Amidoazobenzolsulfosäure. Braunes Pulver, färbt orangebraun.
8. Naphthionsäure. Braungelbes Pulver, färbt Orange.
9. β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure. Stellt ein orangegelbes Pulver dar und erzeugt auf ungebeizter Baumwolle ein sattes Orange.
10. β-Naphtylaminmonosulfosäure von Brönner. Orangegelbes Pulver, färbt Orange.

Die Kombinationsprodukte der vorher erwähnten Diazoverbindungen mit Aethylen-o-ditolylamin verhalten sich den entsprechenden aus Aethylendiphenyldiamin gegenüber sowohl in Bezug auf Nüance als auf sonstige Eigenschaften ganz analog. Das äthylirte Aethylendiphenyldiamin (Aethylendiäthyldiphenyldiamin von Hofmann, Jahresber. 1859, 389) kombinirt sich ebenfalls leicht mit Diazoverbindungen. Mit Diazobenzolsulfosäure entsteht ein orangegelber Farbstoff.

Das methylirte Aethylen-o-ditolyldiamin erzeugt mit p-Diazobenzolsulfosäure einen orangegelben Farbstoff.

Die specielle Darstellung der im Vorstehenden erwähnten Farbstoffe erläutern folgende Beispiele.

I. Darstellung eines orangegelben Farbstoffs aus Aethylendiphenylamin und p-Diazobenzolsulfosäure. 11,5 kg sulfanilsaures Natron von 85 Proc. werden in 200 Liter Wasser gelöst, hierauf mit 12 kg koncentrirter Salzsäure versetzt und durch allmählichen Zusatz von 3,5 kg Nitrit in 5 Liter Wasser in die Diazoverbindung übergeführt.

Zur Erzeugung des Farbstoffs lässt man die Diazoverbindung zufliessen zu 5,3 kg Aethylendiphenyldiamin, gelöst in 12 kg koncentrirter Salzsäure und 100 Liter Wasser. Man lässt mehrere Stunden stehen und erwärmt dann, zur Vervollständigung der Kombination, unter fortwährendem Umrühren langsam auf 80 bis 90°. Es scheidet sich die neue Farbsäure in Form einer rothbraunen, krystallinischen Masse ab. Dieselbe wird abfiltrirt, gepresst und zur Ueberführung in das Natronsalz in 250 Liter Wasser und 5 kg Soda eingetragen. Aus der orangegelb gefärbten Lösung fällt Kochsalz den Farbstoff als gelbe krystallinische Masse aus. Man filtrirt, presst und trocknet. Der Farbstoff bildet alsdann ein orangegelbes, leicht lösliches Pulver und erzeugt auf ungebeizter Baumwolle ein sattes Orangegelb.

II. Farbstoff aus Aethylen-o-ditolyldiamin und β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure. 24,5 kg β-naphtylamin-δ-monosulfosaures Natron werden in 200 Liter Wasser gelöst und durch Zusatz von 25 kg koncentrirter Salzsäure und 6,9 kg Nitrit in bekannter Weise in die Diazoverbindung übergeführt. Man lässt die Diazoverbindung zufliessen zu einer abgekühlten Auflösung von 12 kg Aethylen-o-ditolyldiamin, gelöst in 12 kg koncentrirter Salzsäure und 200 Liter Wasser. Schliesslich versetzt man die Lösung noch mit 5 kg Natriumacetat und erwärmt nach mehrstündigem Stehen auf 80 bis 90°. Die entstandene Farbsäure wird abfiltrirt und in der vorher

beschriebenen Weise in das Natronsalz übergeführt. Dieser Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade orange.

III. Farbstoff aus Aethylendiäthyldiphenylamin und p-Diazobenzolsulfosäure. Der Farbstoff kann analog den oben beschriebenen dargestellt werden durch Einwirkung von 2 Mol. Diazobenzolsulfosäure auf 1 Mol. salzsaures Aethylendiäthyldiphenyldiamin.

Die Kombination kann jedoch auch in der Weise geschehen, dass man zunächst nur 1 Mol. der Diazoverbindung auf 1 Mol. des Amins einwirken lässt, den entstandenen Farbstoff in das Natronsalz überführt und auf die alkalische Lösung des letzteren ein weiteres Molekül der Diazoverbindung einwirken lässt. Bei Anwendung einer von der ersten verschiedenen Diazoverbindung gelingt es, gemischte Azofarbstoffe darzustellen. Man verfährt hierbei zweckmässig wie folgt:

Die aus 13,8 kg sulfanilsaurem Natron bereitete Diazoverbindung wird zunächst zu einer Auflösung von 14 kg Aethylendiäthyldiphenyldiamin in 25 kg koncentrirter Salzsäure und 200 Liter Wasser zugefügt. Man lässt zwölf Stunden stehen, filtrirt die entstandene Farbsäure ab, löst dieselbe in 500 Liter Wasser und 10 kg Soda auf und lässt zu der abgekühlten Lösung die Diazoverbindung aus 13,8 kg sulfanilsaurem Natron fliessen. Nach mehrstündigem Stehen wärmt man auf, salzt den Farbstoff aus, presst und trocknet.

Dieser Farbstoff bildet ein orangegelbes Pulver und färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade orangegelb.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt färbenden Azofarbstoffen durch Kombination von 1 Mol. Aethylendiphenyldiamin mit je 2 Mol. der Diazoverbindungen aus Sulfanilsäure, Metanilsäure, m-Amidobenzoësäure, o-Toluidinsulfosäure, p-Toluidinsulfosäure, Xylidinsulfosäure, Amidoazobenzolmonosulfosäure, Naphthionsäure, β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure, β-Naphtylaminmonosulfosäure von Brönner.

2. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt färbenden Azofarbstoffen durch Kombination von 1 Mol. Aethylen-o-ditolyldiamin mit je 2 Mol. der Diazoverbindungen aus Sulfanilsäure, Metanilsäure, o-Toluidinsulfosäure, Amidoazobenzolsulfosäure, Naphthionsäure, β-Naphtylaminmonosulfosäure von Brönner.

3. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt färbenden Azofarbstoffen durch Kombination von 1 Mol. Aethylendiäthyldiphenyldiamin mit 2 Mol. p-Diazobenzolsulfosäure und je 1 Mol. Aethylendimethyl-o-ditolyldiamin mit 2 Mol. p-Diazobenzolsulfosäure.

Zu Band I, Seite 599: D. R.-P. Nr. 47816 vom 15. December 1888. — Gesellschaft für chemische Industrie. — Verfahren zur Darstellung von β-δ-Amidonaphtol.

1 kg gut getrocknetes β-naphtylamin-δ-monosulfosaures Natron wird nach und nach in ein auf 260° erhitztes Gemisch von 2 kg Aetznatron in 2 Liter Wasser eingetragen und während zwei bis drei Stunden bei einer Temperatur von 260 bis 300° verschmolzen. Die Schmelze wird hierauf gepulvert und in 7 Liter heissen Wassers gelöst. Man neutralisirt die stark alkalische Lösung zum Theil durch Zusatz von Salzsäure und filtrirt die ausgeschiedenen Verunreinigungen ab. Im Filtrat ist das neue Amidonaphtol

in Form des Natronsalzes vorhanden. Man säuert hierauf mit Salzsäure an, filtrirt von in geringer Menge sich ausscheidenden schwarzen Flocken ab und fällt das eingedampfte Filtrat mit Sodalösung. Das β-δ-Amidonaphtol scheidet sich hierbei in Form einer grauweissen Masse ab.

Dasselbe löst sich leicht in verdünnten, kaustischen Alkalien und Säuren auf. In Wasser löst es sich schwierig, leicht dagegen in Aether und Alkohol. Aus Alkohol krystallisirt es in weissen, koncentrisch gruppirten Nädelchen Bei 200° sintert es zusammen und sublimirt bei dieser Temperatur unter Zersetzung. Das β-δ-Amidonaphtol wird zur Darstellung von Farbstoffen verwendet.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von β-δ-Amidonaphtol, darin bestehend, dass in dem durch Patent Nr. 44 792 geschützten Verfahren an Stelle der in Anspruch 1 genannten Metaamidobenzolsulfosäure die β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure mit Aetzalkalien bei 260 bis 300° verschmolzen wird.

Zu Band II, Seite 803: D. R.-P. Nr. 47848 vom 11. November 1888. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning. — Verfahren zur Darstellung indulinartiger Farbstoffe.

Einwirkungsprodukte von alkylirten, aromatischen Aminen auf Amidoazokörper, welche denjenigen aus primären Aminen und Amidoazobenzol, den sogenannten Indulinen, entsprechen, sind bis jetzt nicht bekannt.

Es hat sich gezeigt, dass auch mono- und dialkylirte, aromatische Amine auf Amidoazokörper bei erhöhter Temperatur einwirken unter Bildung von Farbstoffen, welche sich vor den Indulinen durch ihre Löslichkeit in Wasser auszeichnen.

Zu diesem Zwecke verwendet man die Salze des Amidoazobenzols, namentlich das salzsaure, und Dimethylanilin, Monomethylanilin, Diäthylanilin, Monoäthylanilin, sowie die salzsauren Salze dieser Basen. In dem einen Falle, bei Anwendung der Basen, werden blaustichige bis rothstichige, im anderen, d. h. bei den salzsauren Salzen vorgenannter Basen, mehr bläulichgraue Töne erhalten.

Die Farbstoffbildung findet statt zwischen Wasserbadtemperatur und Siedetemperatur der betreffenden Oele, also ungefähr bei 95 bis 190°; sie vollzieht sich auch in Gegenwart sogenannter kondensirender Mittel, wie Chlorzink, ohne dass indessen diesen letzteren ein fördernder Einfluss zuzuschreiben wäre. Für einen guten Verlauf der Reaktion ist am geeignetsten eine Temperatur von 150° im Inneren der Schmelze.

Beispiel 1. 15 kg salzsaures Amidoazobenzol und 20 kg Dimethylanilin werden in einem emaillirten Kessel unter Umrühren langsam auf 150° erhitzt. Schon bei 110° beginnt sich eine schwache Reaktion einzustellen, die bis 130° an Heftigkeit zunimmt, und es muss deshalb, namentlich in dieser Höhe, mit dem Erhitzen sehr vorsichtig vorgegangen, eventuell gekühlt werden, wenn schliesslich die Grenze von 150° nicht überschritten werden soll. Die anfangs gelbliche Schmelze nimmt mit steigender Temperatur eine dunkelgrüne, am Ende eine blauviolette Färbung an. Sobald bei 150° keine Reaktion mehr zu beobachten ist, oder die Temperatur von selbst nicht mehr steigt, wird der Kessel entleert, die Schmelze mit verdünnter Salzsäure (1 : 3) angerührt, bis alles überschüssige Dimethylanilin gelöst ist, mit etwas Chlor-

zink und Salzlösung versetzt, um allen etwa mit in Lösung gegangenen Farbstoff abzuscheiden, und das Ganze nach mehrstündigem Stehen filtrirt.

Das Filtrat wird zur Rückgewinnung des Dimethylanilins alkalisch abgetrieben, der Filterrückstand in heissem Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure gelöst, filtrirt und aus dem Filtrat der Farbstoff mit Kochsalz gefällt.

Der abgeschiedene Farbstoff verliert beim Trocknen theilweise seine Löslichkeit in Wasser, und wird deshalb vortheilhafter in Teigform verwendet; er färbt Baumwolle blauviolett. Auf ähnliche Weise verfährt man bei der Darstellung der Farbstoffe aus Monomethylanilin, Diäthylanilin, Monoäthylanilin.

Beispiel 2. Werden 15 kg salzsaures Amidoazobenzol mit 26 kg salzsaurem Dimethylanilin (d. h. 1 Mol. Salzsäure auf 20 kg Dimethylanilin) erhitzt, so ist es bei aller Vorsicht kaum möglich, die Temperatur der Schmelze auf 150 bis 160° zu halten, dieselbe geht vielmehr in Folge einer heftigen Reaktion rasch auf 180° und darüber und die so erhaltenen Farben besitzen weniger werthvolle Töne. Es ist daher rathsam, zur Verdünnung der Schmelze etwas freies Dimethylanilin beizugeben. Vortheilhaft werden zusammen erhitzt 15 kg salzsaures Amidoazobenzol, 17 kg salzsaures Dimethylanilin und 23 kg Dimethylanilin und so verfahren, wie bei dem Beispiel 1 beschrieben ist. Man erhält auf diese Weise ein grünliches Grau.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, darin bestehend, dass man ein Salz des Amidoazobenzols, namentlich das salzsaure, auf Dimethylanilin, Monomethylanilin, Diäthylanilin, Monoäthylanilin einwirken lässt.

2. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, darin bestehend, dass man ein Salz des Amidoazobenzols, namentlich das salzsaure, auf salzsaures Dimethylanilin oder eine Mischung von salzsaurem Dimethylanilin mit freiem Dimethylanilin einwirken lässt.

Zu Band II, Seite 256: D. R.-P. Nr. 47902 vom 13. Januar 1889. — Badische Anilin- und Sodafabrik. — Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Diamidophenylharnstoff.

Die nach dem Verfahren des Patentes Nr. 46737 durch Einwirkung von Phosgen auf Amidoazoverbindungen darstellbaren Disazofarbstoffe können auch erhalten werden durch Kombination der Tetrazoverbindung des Diamidodiphenylharnstoffs [Ber. X (1877), S. 1297] mit den entsprechenden Phenolkörpern.

Z. B. lässt sich der durch Einwirkung von Phosgen auf Amidobenzolazosalicylsäure erhaltene gelbe Baumwollfarbstoff aus dem Diamidodiphenylharnstoff in nachstehender Weise darstellen:

Zu einer Mischung von 10 kg Diamidodiphenylharnstoff, 30 kg Salzsäure von 20° B., 100 kg Wasser und 200 kg Eis werden 7 kg Nitrit, in 30 kg Wasser gelöst, langsam zugesetzt. Die Tetrazoverbindung scheidet sich zum Theil aus. Nach fünfstündigem Rühren lässt man das Gemenge in eine Lösung von 13 kg Salicylsäure in 100 kg Wasser und 25 kg Natronlauge von 40° B. unter Zusatz von 100 kg Eis einfliessen. Die Farbstoffbildung ist erst nach dreitägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur vollendet. Nach

dieser Zeit wird der ausgeschiedene Farbstoff auf ein Filter gebracht, abgepresst und nochmals aus 200 Liter zehnprocentiger Sodalösung umkrystallisirt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines gelben, Baumwolle ohne Beize färbenden Disazofarbstoffs, bestehend in der Kombination der Tetrazoverbindung des Diamidodiphenylharnstoffs (1 Mol.) mit Salicylsäure (2 Mol.).

Zu Band I, Seite 498: D. R.-P. Nr. 48053 vom 6. November 1888. — Chemische Fabrik Grünau. Landshoff und Meyer. — Verfahren zur Trennung naphtalindisulfosaurer Salze.

Das von Ebert und Merz (Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 9, S. 592 und Ebert, Inauguraldissertation, Zürich 1876, S. 18) angegebene Verfahren zur Reindarstellung von α-naphtalindisulfosaurem Kalk aus der nach ihrer Vorschrift (Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 9, S. 595) erhaltenen Rohsäure ist für die Technik einmal etwas umständlich und liefert auch andererseits nur schwierig ein Salz, welches vollkommen frei ist, sowohl von β-Salz als auch von dem leichter löslichen Salz der dritten in erheblicher Menge vorhandenen Armstrong'schen (Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 14, S. 1286) Disulfosäure und anderen Nebenprodukten.

Wir haben nun gefunden, dass in einer gesättigten Kochsalzlösung β-naphtalindisulfosaurer Kalk, namentlich wenn einmal abgeschieden, in der Kälte und Wärme nahezu unlöslich ist, α-naphtalindisulfosaurer Kalk in der Kälte ausserordentlich wenig, in der Wärme ziemlich bedeutend, das Kalksalz der Armstrong'schen Säure auch bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich löslich ist und nur aus einem relativ kleinen Volumen der Lösung durch Kochsalz allmählich gefällt wird, während die übrigen, namentlich gefärbten Beimengungen durch Kochsalz bei mittlerer Temperatur überhaupt nicht ausgeschieden werden und begründen auf diese Beobachtungen das folgende Verfahren:

Die nach Ebert und Merz aus 200 kg Naphtalin und 1000 kg englischer Schwefelsäure dargestellte Sulfosäure wird in üblicher Weise in das Kalksalz verwandelt und die vom Gyps getrennte Lösung, wenn nöthig, durch Eindampfen auf ca. 3 cbm gebracht, unter gutem Umrühren mit 900 kg Kochsalz versetzt, zum Kochen gebracht und von dem ungelöst bleibenden β-Salz heiss filtrirt. Das aus dem Filtrat beim Erkalten auf ca. 15° als ein dicker Brei feiner Krystallnadeln sich abscheidende α-Salz wird filtrirt und durch scharfes Abpressen möglichst von der Mutterlauge befreit. Das auf diese Weise erhaltene Kalksalz liefert, nach bekannter Methode in das Natronsalz übergeführt, ein sehr reines Produkt, das aus Wasser in schönen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirt.

Das Filtrat kann eingedampft werden und liefert nach dem Einengen und der Entfernung des sich dabei in der Wärme ausscheidenden Kochsalzes, welches zu weiteren Operationen verwendet wird, beim Erkalten, neben noch etwas α-Salz, das Salz der Armstrong'schen Säure.

Man kann auch das obige rohe Kochsalz bis auf etwa 1 cbm eindampfen, dann filtrirt man erst heiss von dem nachträglich abgeschiedenen Gyps und β-Kalksalz, rührt noch warm 200 kg Kochsalz ein und lässt auf gewöhnliche Temperatur erkalten, filtrirt, presst gut ab und löst die erhaltenen weissen Presskuchen aus dem sieben- bis zehnfachen Gewicht gesättigter Kochsalz-

lösung um, indem man ebenfalls heiss von dem ungelöst bleibenden β-Salz filtrirt. Die als Filtrat des α-Salzes resultirende Kochsalzlösung kann mehrmals zu dem gleichen Zwecke Verwendung finden und schliesslich wie oben zur Wiedergewinnung des Kochsalzes und auf diese Weise zum Aussalzen neuer Mengen der rohen Kalksalze dienen.

Die hier angeführten Mengenverhältnisse und Temperaturen müssen bei modificirter Sulfurirung, welche die relativen Mengen der isomeren Disulfosäuren verschiebt, entsprechend abgeändert werden.

Die genannten Säuren lassen sich auch in Form anderer Salze, als Baryt-, Magnesia-, Natronsalze, durch Kochsalz, die letzteren beiden weniger gut durch Glaubersalz trennen, die beschriebene Trennung durch die Kalksalze ist jedoch bei Weitem die vortheilhafteste.

Auch die Anwendung von Chlorcalcium oder Chlormagnesium bietet gegen diejenige von Kochsalz keine Vortheile.

Patentanspruch: Die Trennung der sogenannten α-Naphtalindisulfosäure aus der nach Ebert und Merz erhaltenen Rohsäure von der sogenannten β-Naphtalindisulfosäure und der bei 160° mit 5 Thln. Schwefelsäure aus Naphtalin ausserdem entstehenden Armstrong'schen Disulfosäure in Form der Kalksalze durch Kochsalz.

Zu Band II, Seite 312: D. R.-P. Nr. 48074 vom 22. September 1886. — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation und Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. — Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der nach dem Verfahren des D. R.-P. Nr. 43740 dargestellten F-Naphtylaminsulfosäure.

Wie bereits in der Patentschrift 43740 erwähnt ist, sind diejenigen Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Diazokörpern auf die F-Naphtylaminsulfosäure entstehen, von besonderer technischer Bedeutung.

Namentlich gilt dies von einem Farbstoff, der die Benennung Diaminroth 3B erhalten hat, und der aus Tetrazoditolyl und 2 Aequivalenten jener Säure entsteht.

Wir verwenden folgende Mengenverhältnisse:

15,5 kg Tolidinsulfat werden in Wasser vertheilt und mit 7 kg Nitrit und 15 kg Salzsäure diazotirt und die Lösung zu einer mit 15 kg Soda alkalisch gehaltenen Lösung von 25 kg F-naphtylaminsulfosaurem Natron in 500 Liter Wasser eingerührt. Nach einiger Zeit wird der braunrothe Niederschlag abfiltrirt.

Der Farbstoff färbt Baumwolle im alkalischen Bade schön blauroth, sowie Wolle im neutralen Bade völlig walkecht. Charakteristisch ist die Löslichkeit seiner Salze, von denen das Natronsalz schwer, das Magnesium- und Kalksalz in siedendem Wasser unlöslich sind. Die freie Farbstoffsäure ist unlöslich in Wasser.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines rothen Farbstoffs durch Kombination von 1 Aequivalent Tetrazoditolyl mit 2 Aequivalenten der nach dem D. R.-P. Nr. 43740 erhaltenen Naphtylaminsulfosäure F, analog der durch Patentanspruch 3 des D. R.-P. Nr. 28753 geschützten Kombination von Tetrazodiphenyl mit gewissen Naphtylaminsulfosäuren.

Zu Band II, Seite 558: D. R.-P. Nr. 48151 vom 1. Februar 1889; Zusatz zum Patent Nr. 44792. — Badische Anilin- und Sodafabrik. — Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von alkylirten m-Amidophenolen.

I. Darstellung von Monomethyl-m-amidophenol. Als Ausgangsmaterial dient die monomethylirte Amidobenzolsulfosäure, sei dieselbe dargestellt durch Methylirung der metanilsauren Salze mit Halogenalkylen unter Druck oder durch direkte Sulfurirung von Monomethylanilin mit rauchender Schwefelsäure.

Man trägt z. B. 10 kg Monomethylanilin ein in 20 kg rauchende Schwefelsäure von 33 Proc. Anhydridgehalt mit der Vorsicht, dass die Temperatur nicht über 60° steigt, und giebt hierauf ebenfalls unter Abkühlung 30 kg Schwefelsäure von 75 Proc. Anhydridgehalt zu. Man lässt bei einer Temperatur von ca. 40° stehen, bis sich eine Probe in alkalischem Wasser klar löst, giesst dann in Wasser und verarbeitet in üblicher Weise auf die Natronsalze.

Das trockene Natronsalz wird sodann in folgender Weise in Monomethylmetaamidophenol umgewandelt.

10 kg des Natronsalzes werden mit 25 kg Kalihydrat während ungefähr zehn Stunden bei 200 bis 220° zweckmässig unter Luftabschluss verschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und filtrirt.

Nach dem Uebersättigen mit Soda wird das Monomethyl-m-amidophenol mit Aether oder Benzol ausgeschüttelt und hinterbleibt nach dem Abtreiben des Lösungsmittels als ein zähflüssiges Oel, welches sich in kaltem Wasser wenig, in Alkohol, Benzol und Aether sehr leicht, in Ligroïn kaum löst. Von Säuren, sowie von kaustischen Alkalien wird es leicht aufgenommen. Mit Essigsäureanhydrid reagirt es unter starker Erhitzung und liefert mit Phtalsäureanhydrid symmetrisches Dimethylrhodamin.

II. Darstellung von Monoäthyl-m-amidophenol. Durchaus in derselben Weise, wie sich aus monomethylirter Amidobenzolsulfosäure Monomethyl-m-amidophenol darstellen lässt, so erhält man Monoäthyl-m-amidophenol aus monoäthylirter Amidobenzolsulfosäure, sei letztere dargestellt durch Aethyliren von metanilsauren Salzen, sei sie durch Sulfuriren des Monoäthylanilins nach dem vorstehend ad I. angegebenen Verfahren erhalten.

In allen Fällen ist die Aufarbeitung dieselbe, wie sie zur Darstellung von Monomethyl-m-amidophenol angegeben ist.

Das durch Destillation gereinigte Monoäthyl-m-amidophenol erstarrt allmählich zu einer hellgelben, kompakten Krystallmasse und lässt sich durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn in farblosen, federförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 62° erhalten. In seinen Lösungsverhältnissen sowie in seinem Verhalten zu Essigsäure-, bezw. zu Phtalsäureanhydrid gleicht es dem Monomethyl-m-amidophenol. Bei den Schmelzoperationen lässt sich das Kalihydrat durch Natronhydrat ersetzen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Monomethyl-, bezw. Monoäthyl-m-amidophenol, darin bestehend, dass man in dem Verfahren des Hauptpatentes Nr. 44792, Patentanspruch 2, die Dimethyl-, bezw. Diäthylamidobenzolmonosulfosäure durch die Monomethyl-, bezw. Monoäthylamidobenzolmonosulfosäure ersetzt und diese monoalkylirten Säuren mit Aetzalkalien bei 200 bis 220° C. verschmilzt.

Zu Band I, Seite 753: D. R.-P. Nr. 48356 vom 14. November 1888. — Dr. F. von Heyden Nachfolger. — Verfahren zur Darstellung von Paraoxybenzoësäure.

Bekanntlich stellt man Paraoxybenzoësäure dar durch Erhitzen von salicylsaurem Kalium auf 210° C. oder durch Ueberleiten von Kohlensäure über Phenolkalium bei 200 bis 220° C.

Nach beiden Methoden entsteht unter Abspaltung der Hälfte des Phenols das basische Kaliumsalz der Paraoxybenzoësäure:

$$1.\quad 2\,C_6H_4\begin{cases}COOK & [1]\\ OH & [2]\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}COOK & [1]\\ OK & [4]\end{cases} + C_6H_6O + CO_2,$$

$$2.\quad 2\,C_6H_5OK + CO_2 = C_6H_4\begin{cases}COOK & [1]\\ OK & [4]\end{cases} + C_6H_6O.$$

Wir haben gefunden, dass diese beiden Reaktionen ohne Abspaltung von Phenol oder Kohlensäure nach folgenden Gleichungen verlaufen, wenn man nicht, wie bei den angeführten Methoden, im offenen Gefässe (also bei Atmosphärendruck), sondern im Druckgefässe arbeitet.

$$1\,a.\quad C_6H_4\begin{cases}COOK & [1]\\ OH & [2]\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}COOK & [1]\\ OH & [4]\end{cases} \text{ oder}$$

$$1\,b.\quad C_6H_4\begin{cases}COOK & [1]\\ OK & [2]\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}COOK & [1]\\ OK & [4]\end{cases} \text{ und}$$

$$2.\quad C_6H_5OK + CO_2 = C_6H_4\begin{cases}COOK & [1]\\ OH & [4]\end{cases}.$$

Die Ausführung des neuen Processes ist folgende:

A. Trockenes, salicylsaures Kalium oder basisch salicylsaures Kalium werden im Druckgefässe auf 180° C. oder höher erhitzt.

B. Man erhitzt trockenes Phenolkalium im Druckgefässe auf 180° oder höher und drückt in das heisse Salz trockene Kohlensäure, bis dieselbe nicht mehr absorbirt wird.

Das nach A. oder B. hergestellte paraoxybenzoësaure Salz wird mit Wasser gelöst. Aus dieser Lösung fällt man durch Zusatz einer Mineralsäure die Paraoxybenzoësäure aus, welche, resp. ihre Derivate, in der Farbenindustrie zum Zwecke der Herstellung von Farben Verwendung finden soll.

Patentansprüche: 1. Herstellung von Paraoxybenzoësäure aus salicylsaurem Kalium oder basisch salicylsaurem Kalium durch Erhitzen im Druckgefässe auf 180° C. oder höher.

2. Herstellung von Paraoxybenzoësäure aus Phenolkalium und Kohlensäure unter Druck bei 180° C. oder höher.

Zu Band II, Seite 1058: D. R.-P. Nr. 48357 vom 21. November 1888; 2. Zusatz zum Patent Nr. 44170. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning. — Verfahren zur Darstellung gelber und brauner Farbstoffe durch Einwirkung nitrirter Diazoverbindungen auf Oxykarbonsäuren.

In derselben Weise wie die Diazokörper aus den im Hauptpatente genannten Nitranilinen und Nitrotoluidinen giebt auch das diazotirte Orthonitranilin gelbe Azofarbstoffe, deren wesentliche Eigenschaft darin besteht, dass sie auf metallische Beizen gehen.

Beispiel: 10 kg o-Nitranilin werden in 40 kg Salzsäure von 20° B. und 150 Liter Wasser gelöst. Unter guter Kühlung werden 5,4 Thle. Natriumnitrit, gelöst in der nöthigen Menge Wasser, zugefügt. Nach vollendeter Reaktion lässt man diese Flüssigkeit zu einer Lösung von 10 kg Salicylsäure und 25 kg calcinirter Soda in etwa 150 Liter Wasser fliessen. Der mit Kochsalz ausgeschiedene Farbstoff wird in Form einer Paste in den Handel gebracht.

An Stelle der Salicylsäure kann auch eine der drei isomeren o-Karbonsäuren aus den drei isomeren Kresolen, ebenso α-Oxynaphtoësäure zur Verwendung kommen.

Patentansprüche: Verfahren zur Darstellung eines gelben Farbstoffs, darin bestehend, dass man an Stelle der im Anspruch 1 des Hauptpatentes Nr. 44 170 genannten Diazoverbindungen die Diazoverbindung aus o-Nitranilin verwendet.

2. Verfahren zur Darstellung gelber Farbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der im Anspruch 2 des Hauptpatentes Nr. 44170 genannten o-Nitrodiazobenzolsulfosäure ein Salz des o-Nitrodiazobenzols verwendet oder dieses einwirken lässt auf eine der o-Oxykarbonsäuren aus den drei isomeren Kresolen.

Zu Band II, Seite 545: D. R.-P. Nr 48367 vom 3. Juli 1888. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning. — Verfahren zur Darstellung von Rhodamin.

Das Fluoresceïnchlorid, welches bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Fluoresceïne entsteht (Baeyer, Ann. Chem. 183, S. 18) setzt sich beim Erhitzen mit sekundären Aminen um im Sinne der Gleichung:

$$C\begin{cases} C_6H_3\begin{cases}Cl\\ O\end{cases} \\ C_6H_3\begin{cases} \\ Cl\end{cases} \\ C_6H_4-CO-O \end{cases} + 2N\begin{cases}R\\R'\\H\end{cases} = 2HCl + C\begin{cases} C_6H_3\begin{cases}NRR'\\ O\end{cases} \\ C_6H_3\begin{cases} \\ NRR'\end{cases} \\ C_6H_4-CO-O \end{cases}.$$

Aus Fluoresceïnchlorid und Diäthylamin erhält man in dieser Weise das „Rhodamin“.

Zur Darstellung desselben kann man beispielsweise in der Art verfahren, dass man in einem Autoklaven

5 Theile	. . . .	Fluoresceïnchlorid,
4 „	. . . .	Diäthylaminchlorhydrat,
5 „	. . . .	Natriumacetat (krystallisirt),
8 „	. . . .	Alkohol

zwölf Stunden lang auf 200 bis 220° erhitzt. Neben Rhodamin bildet sich dabei noch eine andere Substanz, welche in wässerigen Säuren unlöslich ist, jedoch beim Kochen mit Alkohol, der etwas Salzsäure enthält, in Rhodamin übergeht. Man löst daher zweckmässig das Reaktionsprodukt, in dem bei genügendem Erhitzen kein unverändertes Fluoresceïnchlorid mehr enthalten ist, in Alkohol, dem man ca. 10 Proc. koncentrirte Salzsäure zusetzt, kocht circa fünf Stunden am Rückflusskühler, destillirt darauf den Alkohol ab und kocht den Rückstand mit Wasser, dem man etwas Salzsäure zufügt, aus. Durch Zusatz von Kochsalz zu der Farbstofflösung wird das Rhodamin ausgefällt.

An Stelle von essigsaurem Natron lassen sich, um das Diäthylamin aus dem Chlorhydrat in Freiheit zu setzen, auch andere ähnlich wirkende Verbindungen anwenden, wie z. B. phosphorsaures Natron, Kalk, Kali, Natron etc., doch hat sich die Anwendung von essigsaurem Natron als vortheilhaft erwiesen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines rothen Farbstoffs, darin bestehend, dass man auf Fluoresceïnchlorid in der Wärme Diäthylamin einwirken lässt.

Zu Band II, Seite 1146: D. R.-P. Nr. 48465 vom 21. August 1888. — Dahl und Co. — Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen unter Verwendung der nach Patent Nr. 47102 erhältlichen Sulfosäuren des geschwefelten p-Toluidins.

Die schwer löslichen Sulfosäuren des geschwefelten p-Toluidins, welche in der Patentschrift Nr. 47102 beschrieben worden sind, vermögen sich nach vorhergegangener Diazotirung mit Salicylsäure, β-Naphtol-α-monosulfosäure und analogen Verbindungen auch ausserhalb der Faser zu Farbstoffen zu vereinigen, und zwar entstehen mit Salicylsäure intensiv gelb-, mit β-Naphtol-α-monosulfosäure schön scharlachroth färbende, auf Baumwolle ohne vorheriges Beizen fixirbare Farbstoffe.

Zur Darstellung eines Baumwollgelb aus genannten Sulfosäuren und Salicylsäuren verfahren wir z. B. folgendermaassen:

10 kg des Natronsalzes der Thio-p-toluidinsulfosäuren (Patent Nr. 47102) werden in 500 Liter Wasser gelöst, mit 30 kg koncentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1,19) versetzt und mit 3 kg Natriumnitrit in koncentrirter, wässeriger Lösung diazotirt. Diese Lösung lässt man in eine Mischung von 5 kg Salicylsäure und 30 kg Soda (calcinirte) gelöst in 200 Liter Wasser allmählich einfliessen. Der nach zwölf Stunden gebildete Farbstoff wird wie üblich aufgearbeitet. Er bildet ein braunrothes Pulver, welches sich in Wasser mit brauner Farbe löst; die Lösung wird durch Säuren flockig hellgelb gefällt.

Die anderen erwähnten Farbstoffe erhält man, wenn man die angegebene Menge Salicylsäure durch 20 kg β-naphtol-α- oder β-naphtol-β-monosulfosaures Natron ersetzt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung gelber bis rother, substantiver Farbstoffe, darin bestehend, dass die Sulfosäure des geschwefelten p-Toluidins, welche in dem Patent Nr. 47102 beschrieben worden ist, diazotirt und mit Salicylsäure, β-Naphtol-α- oder β-Naphtol-β-monosulfosäure kombinirt wird.

Zu Band II, Seite 36: D. R.-P. Nr. 48491 vom 13. November 1888. — Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co. — Verfahren zur Darstellung grüner Nitrosofarbstoffe.

Wird Salicylsäure in ihre Nitrosoverbindung übergeführt und diese der Einwirkung von Eisenchlorid ausgesetzt, so erhält man einen Farbstoff, welcher Wolle luft- und lichtecht grün anfärbt.

In Folge der Beziehungen der Hydroxylgruppe zur Karboxylgruppe besitzt dieser neue Körper auch die Eigenthümlichkeit, Lacke zu bilden und

färbt daher Wolle, welche mit Chrom vorgebeizt ist, walkecht an. Die Schwierigkeit zur Herstellung dieses Farbstoffs besteht vor Allem in der Darstellung der Nitrososalicylsäure. Man verfährt am besten in der Weise, dass man salicylsaures Natron in Wasser löst, die für 1 Mol. berechnete Menge Nitrit hinzufügt und darauf durch Essigsäure die Salpetrigsäure frei macht, ohne die Salicylsäure abzuscheiden. Nach einigem Stehen ist die Bildung der Nitrosoverbindung vollendet. Fügt man nun zu dieser Lösung die für $^1/_2$ Mol. Nitrososalicylsäure berechnete Menge Eisenchlorid hinzu und lässt den sich darauf ausscheidenden, rothbraunen Niederschlag 24 Stunden stehen, so bildet sich die Eisenverbindung dieses Nitrosokörpers, welche am besten in Pasteform zur Färbung von Wolle benutzt wird.

10 kg Salicylsäure werden in 500 Liter Wasser und in der erforderlichen Menge Alkali gelöst. Man fügt 5 kg salpetrigsaures Natron hinzu und lässt so lange Essigsäure zutropfen, bis die Lösung stark sauer reagirt. Nach zwölfstündigem Stehen hat sich die Nitrosoverbindung in Form einer gelben Lösung gebildet, zu der nunmehr $7^1/_2$ kg technisches Eisenchlorid hinzugefügt werden. Man lässt bei gewöhnlicher Temperatur stehen, wodurch sich der anfänglich rothbraune Niederschlag in einen dunkelgrünen umwandelt, der abfiltrirt, jenen grünen Farbstoff darstellt. Man kann die Bildung der Eisenverbindung auch dadurch beschleunigen, dass man die Nitrosoverbindung auf dem Wasserbade erwärmt, wodurch die Ausbeute jedoch bedeutend vermindert wird.

Der so gebildete Farbstoff zeichnet sich vor allen anderen bisher bekannten, analogen Produkten durch seine grössere Stärke, seine Eigenthümlichkeit, gebeizte Wolle zu färben und durch die Walkechtheit der mit ihm erzielten Färbungen aus, so dass er als Cöruleïnersatz erfolgreiche Verwendung finden kann.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer grün färbenden Eisenverbindung durch Einwirkung von Eisenchlorid auf Nitrososalicylsäure.

Zu Band II, Seite 365 und 1117: D. R.-P. Nr. 48523 vom 13. Oktober 1888. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning. — Verfahren zur Darstellung grüner und blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe.

In der Patentschrift Nr. 46384 ist eine Reihe von Farbstoffen beschrieben, welche als Derivate des m-Oxydiamidotriphenylmethans:

$$CH\begin{cases} C_6H_4.OH(m) \\ C_6H_4.NH_2(p) \\ C_6H_4.NH_2(p) \end{cases}$$

zu betrachten sind, und es ist dort besonders betont, dass die Sulfosäuren der m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylkarbinole:

$$C(OH)\begin{cases} C_6H_4.OH \\ C_6H_4.N(Alk)_2 \\ C_6H_4.N(Alk)_2 \end{cases}$$

werthvolle Eigenschaften besitzen. Solche Sulfosäuren haben wir erhalten durch Ausführung folgender Operationen:

1. Kondensation von m-Nitrobenzaldehyd mit 2 Mol. eines tertiären aromatischen Amins (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 802),
2. Reduktion der m-Nitroleukobase zu m-Amidoleukobase,
3. Behandlung der m-Amidoleukobase mit salpetriger Säure,
4. Sulfurirung der gebildeten m-Oxyleukobase und Oxydation der Leukosulfosäure.

Ebenfalls sehr echte Säurefarbstoffe erhält man, wenn man direkt die durch Operation 2 dargestellten m-Amidoleukobasen sulfurirt und die Leukosulfosäuren darauf oxydirt. Dieselben Säurefarbstoffe werden auch gewonnen durch Oxydation der m-Amidoleukobasen und nachheriges Sulfuriren der gebildeten basischen Farbstoffe.

I. Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren von m-Amidotetraalkyldiamidotriphenylmethanen. Die Sulfosäuren der m-Amidoleukobasen der allgemeinen Formel $CH\begin{cases}C_6H_4.NH_2(m)\\ [C_6H_4.N(Alk)_2]_2\end{cases}$ werden durch Erwärmen der Basen mit Schwefelsäure oder vortheilhafter mit rauchender Schwefelsäure erhalten.

Beispiel 1. 30 kg m-Amidotetraäthyldiamidotriphenylmethan werden in 150 kg rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. SO_3 gelöst. Bei gelindem Erwärmen oder langem Stehen dieser Lösung entsteht zunächst eine Sulfosäure, deren Ammoniaksalz schwer löslich ist und die deshalb nur mit verdünntem, heissem Ammoniak eine klare Lösung bildet. Vortheilhafter, namentlich in Bezug auf die Eigenschaften der resultirenden Farbstoffe, verwendet man eine Sulfosäure, deren Ammoniaksalz sich leicht löst. Die Sulfurirungsflüssigkeit wird deshalb auf 90 bis 100° erwärmt, bis eine Probe in kaltem dreiprocentigem Ammoniak sich klar löst. Die Reaktionsmasse wird in bekannter Weise auf Kalk- oder Natronsalz verarbeitet. Das Kalksalz bildet ein in Wasser und Spiritus leicht lösliches Pulver.

In gleicher Weise verfährt man bei der Darstellung der Sulfosäuren, resp. deren Kalksalze von m-Amidotetramethyldiamidotriphenylmethan, symmetrischem m-Amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan:

$$CH\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\ \left[C_6H_4.N\begin{cases}CH_3\\ C_2H_5\end{cases}\right]_2\end{cases},$$

unsymmetrischem Amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan:

$$CH\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\ C_6H_4.N(CH_3)_2\\ C_6H_4.N(C_2H_5)_2\end{cases}.$$

Beispiel 2. Etwas abweichend gestaltet sich die Herstellung der Sulfosäuren derjenigen Leukobasen, welche in der Amidogruppe noch aromatische, also sulfurirbare Reste, wie Benzyl und Phenyl, enthalten. Die hierher gehörigen Verbindungen sind m-Amidodibenzyldimethyldiamidotriphenylmethan:

$$CH\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\ C_6H_4.N(CH_3)(C_7H_7)\\ C_6H_4.N(CH_3)(C_7H_7)\end{cases},$$

m-Amidodibenzyldiäthyldiamidotriphenylmethan.

Die Sulfurirung dieser Leukobasen geschieht in der aus folgendem Beispiel ersichtlichen Weise:

30 kg m-Amidodiäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan werden in 150 kg rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. SO_3 gelöst. Bei Zimmertemperatur entsteht eine in Wasser schwer lösliche Sulfosäure. Die Lösung wird dann einige Stunden auf 60° erwärmt, bis eine Probe von Wasser leicht und auch von verdünntem Ammoniak klar mit violetter Farbe gelöst wird. Die Reaktionsmasse wird dann in Wasser gegossen und in bekannter Weise auf Kalk- oder Natronsalz verarbeitet.

II. Verfahren zur Oxydation der Leukosulfosäuren. Aus den Kalksalzen der im Vorstehenden erwähnten Leukosulfosäuren werden durch Oxydation mit Superoxyden, wie Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd, Baryumsuperoxyd, unter Anwendung der berechneten Menge Mineralsäuren die entsprechenden Farbstoffe dargestellt. Wir benutzen hier mit entsprechender Abänderung die in unserem Patent Nr. 46 384 unter IV. angegebene Methode. Die neuen Farbstoffe sind kupferrothe, metallisch glänzende Pulver, die sich sehr leicht mit blauer Farbe in Wasser lösen. Die wässerige Lösung verhält sich gegen Mineralsäuren und gegen Alkalien ganz wie die Säurefarbstoffe aus m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylmethanen. Auf Zusatz überschüssiger Mineralsäuren wird die Lösung grün gefärbt; die blaue Farbe verschwindet nicht auf Zusatz von Natronlauge in der Kälte, auch nicht beim Kochen mit verdünntem Ammoniak oder mit Sodalösung. Erst beim Kochen mit Natronlauge wird die blaue Lösung violett.

Die neuen Farbstoffe färben Wolle und Seide in saurem Bade sehr gleichmässig blaugrün und die Färbungen sind durch grosse Echtheit ausgezeichnet.

III. Verfahren zur Ueberführung der m-Amidotetraalkyldiamidotriphenylkarbinole in Säurefarbstoffe. Die m-Amidotetraalkyldiamidotriphenylkarbinole sind grüne Farbstoffe, welche nach E. und O. Fischer (Ber. d. deutsch. Ges. 12, 803) durch Oxydation der entsprechenden m-Amidotetraalkyldiamidotriphenylmethane erhalten werden.

Diese Farbstoffe, nämlich die Sulfate oder Chlorhydrate von

m-Amidotetramethyldiamidotriphenylkarbinol,
m-Amidotetraäthyldiamidotriphenylkarbinol,
symmetrischem m-Amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylkarbinol:

$$CH\begin{cases}C_6H_4NH_2\\(C_6H_4.NCH_3.C_2H_5)_2\end{cases},$$

unsymmetrischem m-Amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylkarbinol

$$CH\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(C_2H_5)_2\end{cases},$$

m-Amidodimethyldibenzyldiamidotriphenylkarbinol,
m-Amidodiäthyldibenzyldiamidotriphenylkarbinol

lassen sich durch Behandlung mit Schwefelsäure in Säurefarbstoffe verwandeln, welche mit den unter II. beschriebenen Farbstoffen identisch sind. Man verfährt beispielsweise in folgender Art:

20 kg m-Amidotetraäthyldiamidotriphenylkarbinol werden in 100 kg Monohydrat gelöst, und es wird diese Lösung auf 70 bis 80° erwärmt, bis eine Probe von verdünntem Ammoniak klar mit rein blauer Farbe gelöst wird. Die Reaktionsmasse wird in bekannter Weise auf Kalk- oder Natronsalz verarbeitet.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren von m-Amidotetraalkyldiamidotriphenylmethanen, und zwar der Sulfosäuren von

m-Amidotetramethyldiamidotriphenylmethan:

$$CH\begin{cases}C_6H_4.NH_2(m)\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases},$$

m-Amidotetraäthyldiamidotriphenylmethan,

symmetrischem m-Amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan,
unsymmetrischem m-Amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan,
m-Amidodimethyldibenzyldiamidotriphenylmethan,
m-Amidodiäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan,

darin bestehend, dass man auf diese Leukobasen Schwefelsäure oder rauchende Schwefelsäure einwirken lässt.

2. Verfahren zur Darstellung echter Säurefarbstoffe, darin bestehend, dass man die unter 1. genannten Sulfosäuren mittelst Superoxyden (Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Baryumsuperoxyd) oder ähnlich wirkenden Agentien oxydirt.

3. Verfahren zur Darstellung dieser Säurefarbstoffe, darin bestehend, dass man die m-Amidotetraalkyldiamidotriphenylkarbinole, und zwar:

m-Amidotetramethyldiamidotriphenylkarbinol,
m-Amidotetraäthyldiamidotriphenylkarbinol,
symmetrisches m-Amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylkarbinol,
unsymmetrisches m-Amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylkarbinol,
m-Amidodimethyldibenzyldiamidotriphenylkarbinol [1]),
m-Amidodiäthyldibenzyldiamidotriphenylkarbinol

mit Schwefelsäure oder rauchender Schwefelsäure behandelt.

Zu Band II, Seite 1110: D. R.-P. Nr. 48528 vom 20. December 1888; Zusatz zum Patent Nr. 46252 vom 13. Januar 1888. — A. Leonhardt und Co. — Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen aus p-Nitrotoluolsulfosäure.

In dem Hauptpatent Nr. 46252 ist ein neues Verfahren zur Darstellung von gelben, orangerothen bis braunen Farbstoffen beschrieben, darin bestehend, dass man oxydable Substanzen auf p-Nitrotoluolsulfosäure und Alkalien in der Wärme einwirken lässt.

Im Hauptpatent ist eine Anzahl von oxydablen Körpern aufgezählt, welche bei Ausführung des obigen Verfahrens besonders geeignet erscheinen. Im Folgenden werden noch einige solcher Substanzen genannt, welche, in das im Hauptpatent charakterisirte Verfahren substituirt, einen gleichen oder ähnlichen Effekt, wie die dort namhaft gemachten Substanzen hervorbringen: Lävulinsäure, xanthogensaure Salze, Amidophenol, Oxydiphenylamine und deren Homologen, Oxyphenylnaphtylamine, Kohlehydrate, z. B. Stärke, Dextrin, Zucker.

Beispiele: 1. 30 kg p-nitrotoluolsulfosaures Natron werden mit 160 Liter Wasser, 60 kg Lauge von 40° B. und 15 kg Lävulinsäure bis zur beendeten Farbstoffbildung gekocht. Der Farbstoff wird mit Kochsalz und Essigsäure abgeschieden. Er färbt orange.

2. 40 kg p-nitrotoluolsulfosaures Natron werden mit 150 Liter Wasser, 50 kg Lauge von 40° B. und 20 kg xanthogensaurem Kali gekocht. Der Farbstoff wird wie in vorhergehendem Beispiel abgeschieden und färbt orange.

3. 50 kg p-nitrotoluolsulfosaures Natron werden mit 150 Liter Wasser, 15 kg m-Oxydiphenylamin und 50 kg Lauge von 40° B. mehrere Stunden gekocht, bis die Farbstoffbildung beendet ist. Man setzt alsdann 15 kg Salmiak zu, kocht auf, salzt aus, filtrirt und trocknet. Der Farbstoff färbt braun.

---

[1]) Dieser in der Patentanmeldung aufgeführte Körper fehlt in der gedruckten Patentschrift.

Statt m-Oxydiphenylamin lassen sich in ähnlicher Weise entsprechende Mengen p-Oxydiphenylamin, Oxyphenyltolylamin oder Oxyphenylnaphtylamin verwenden.

4. 25 kg p-nitrotoluolsulfosaures Natron werden mit 100 Liter Wasser, 5 kg Amidophenol und 25 kg Lauge von 40° B. längere Zeit gekocht. Der Farbstoff wird in üblicher Weise abgeschieden, er färbt braun.

5. 50 kg p-nitrotoluolsulfosaures Natron, 600 Liter Wasser, 50 kg Lauge von 40° B., 30 kg Dextrin werden längere Zeit unter zeitweisem Ersatz des verdampfenden Wassers zusammen gekocht. Wenn die Farbenintensität nicht mehr zunimmt, neutralisirt man mit Essigsäure, salzt aus, filtrirt, presst und trocknet. Der resultirende Farbstoff färbt gelborange.

Eben solche gelborange färbende Farbstoffe werden erhalten, wenn in obigem Recept anstatt 30 kg Dextrin und 50 kg Lauge einmal 30 kg Fruchtzucker, 50 kg Lauge und zum anderen 50 kg Stärke und 60 kg Lauge zur Verwendung kommen.

Patentanspruch: Modifikation des im Hauptpatent charakterisirten Verfahrens zur Darstellung von alkaliechten Farbstoffen, welche Baumwolle ohne Beize gelb, orangeroth bis braun färben, darin bestehend, dass in diesem Verfahren die im Hauptpatent namhaft gemachten oxydablen Substanzen durch die folgenden ersetzt werden: Lävulinsäure, xanthogensaure Salze, m-Amidophenol, p-Oxydiphenylamin, m-Oxydiphenylamin, m-Oxyphenyltolylamin, α-Oxyphenylnaphtylamin, β-Oxyphenylnaphtylamin, Traubenzucker, Dextrin, Stärke.

Zu Band I, Seite 596: D. R.-P. Nr. 48543 vom 28. December 1888. — J. D. Riedel. — Verfahren zur Darstellung von p-Amidophenetol.

Bekanntlich entsteht beim Nitriren von Phenol, selbst unter Innehaltung der günstigsten Bedingungen, das p-Nitrophenol im Maximum nur in einer Ausbeute von 34 Proc. vom Gewichte des angewandten Phenols. Die Reindarstellung des p-Nitrophenols ist dabei eine höchst langwierige und umständliche Operation. Demgemäss ist auch die Ausbeute an p-Amidophenetol eine entsprechend geringe.

Nach folgendem Verfahren erhält man das p-Amidophenetol in quantitativer Ausbeute:

Man giebt zu einer Lösung von 13,7 kg p-Amidophenetol und 37,5 kg 20 procentiger Salzsäure in 200 Liter kaltem Wasser eine Lösung von 6,3 kg Natriumnitrit in 50 Liter Wasser. Die Lösung der entstandenen Diazoverbindung lässt man in eine Lösung von 9,5 kg Phenol und 20 kg kohlensauren Natriums in 350 Liter Wasser laufen.

Nach Verlauf von einer Stunde hat sich das Aethyldioxyazobenzol quantitativ abgeschieden.

Nach dem Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol erhält man es in Form von kleinen braunen Nädelchen. Es löst sich nicht in kohlensauren Alkalien, Ammoniak und Wasser, dagegen leicht in der wässerigen Lösung kaustischen Kalis oder Natrons, Alkohol, Eisessig, Aceton, Aether und Chloroform. Es schmilzt bei 104,5° und sublimirt unzersetzt.

Das getrocknete Aethyldioxyazobenzol wird in das symmetrische Diäthyldioxyazobenzol auf folgende Weise übergeführt:

Man löst in 50 Liter Alkohol 10 kg Aethyldioxyazobenzol und 1,66 kg Natronhydrat. Zu der Lösung giebt man 4,6 kg Bromäthyl und erhitzt unter Druck zehn Stunden lang auf 150°. Man destillirt dann den Alkohol ab, zieht das gebildete Bromnatrium aus dem Rückstande vermittelst Wasser aus, dann etwa unangegriffenes Aethyldioxyazobenzol durch verdünnte Natronlauge. Statt vermittelst Bromäthyl kann man auch mit Chloräthyl, Jodäthyl oder ätherschwefelsaurem Salz ätherificiren.

Das Diäthyldioxyazobenzol krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, gelben Blättchen, welche bei 156° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Es löst sich nicht mehr in der wässerigen Lösung kaustischer Alkalien. Es löst sich schwer in Alkohol, leicht in Aceton, Eisessig und Chloroform.

Behufs Gewinnung des p-Amidophenetols aus dem Diäthyldioxyazobenzol reducirt man 10 kg des letzteren mit 6 kg Zinn und 50 kg 20 procentiger Salzsäure. Wenn das Diäthyldioxyazobenzol gelöst ist, macht man die Masse alkalisch und destillirt mit überhitztem Wasserdampf das p-Amidophenetol ab.

Das p-Amidophenetol dient zur Darstellung von Farbstoffen und von Phenacetin.

Patentanspruch: Das Verfahren zur Darstellung von p-Amidophenetol, bestehend in der Kombination von p-Aethoxydiazobenzol mit Phenol zu Aethyldioxyazobenzol, Aethylirung des Aethyldioxyazobenzols zu Diäthyldioxyazobenzol und Reduktion des letzteren.

Zu Band I, Seite 751: D. R.-P. Nr. 48583 vom 12. Februar 1889. — Badische Anilin- und Sodafabrik. — Verfahren zur Darstellung des Methylbenzoësäuresulfinids (Methylsaccharin).

Unsere Erfindung besteht in der Anwendung einer neuen Reaktionsfolge zur Darstellung der von Ira Remsen und C. Fahlberg entdeckten Sulfinide (Ber. XII, 469).

Wir führen die bisher unbekannten aromatischen Cyanorthosulfamide durch Wasserzufuhr und Abspaltung von Ammoniak (Verseifung) in die entsprechenden Sulfinide über. Bezeichnet R einen zweiwerthigen aromatischen Rest, so lässt sich unsere Reaktionsfolge durch nachstehende Gleichungen veranschaulichen:

1. $R<\begin{matrix}N=N\\SO_3/\end{matrix}[1] + KCN + [Cu_2(CN)_2] = R<\begin{matrix}CN\\SO_3K\end{matrix}\begin{bmatrix}1\\2\end{bmatrix} + N_2 + [Cu_2(CN)_2]$,

2. $R<\begin{matrix}CN\\SO_3R\end{matrix}\begin{bmatrix}1\\2\end{bmatrix} + PCl_5 = R<\begin{matrix}CN\\SO_2Cl\end{matrix}\begin{bmatrix}1\\2\end{bmatrix} + KCl + POCl_3$,

3. $R<\begin{matrix}CN\\SO_2Cl\end{matrix}\begin{bmatrix}1\\2\end{bmatrix} + 2NH_3 = R<\begin{matrix}CN\\SO_2NH_2\end{matrix}\begin{bmatrix}1\\2\end{bmatrix} + NH_4Cl$,

4. $R<\begin{matrix}CN\\SO_2NH_2\end{matrix}\begin{bmatrix}1\\2\end{bmatrix} + 2H_2O = R<\begin{matrix}COOH\\SO_2NH_2\end{matrix}\begin{bmatrix}1\\2\end{bmatrix} + NH_3$,

5. $R<\begin{matrix}COOH\\SO_2NH_2\end{matrix}\begin{bmatrix}1\\2\end{bmatrix} = R<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}\begin{bmatrix}1\\2\end{bmatrix}NH + H_2O$.

Als Beispiel für die praktische Anwendung dieser Reaktionen beschreiben wir im Folgenden die Darstellung des Methylbenzoësäuresulfinids.

I. Darstellung der Toluolcyansulfonsäure: $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & [1]\\ SO_3H & [3]\\ CN & [4]\end{cases}$.

Die Paratoluidinmetasulfonsäure: $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & [1]\\ SO_3H & [3]\\ NH_2 & [4]\end{cases}$ (Ber. XIII, 1947, Neville und Winther), wird glatt in die entsprechende Toluolcyansulfonsäure übergeführt, wenn man ihre Diazoverbindung nach Sandmeyer's Methode (Ber. XVII, 2950) mit wässeriger, cyankalischer Kupfercyanürlösung kocht. Wir verfahren z. B. in folgender Weise:

Die nach den bekannten Methoden erhaltene Diazoverbindung aus 100 kg Paratoluidinmetasulfonsäure wird in Wasser aufgeschlämmt und unter Umrühren allmählich in eine nahe zum Kochen erhitzte Lösung von 48 kg Kupfercyanür (1 Mol.), 104,5 kg Cyankalium (6 Mol.) und 500 kg Wasser eingetragen.

Nachdem die stürmische Stickstoffentwickelung vorüber ist, erhitzt man noch kurze Zeit zum Sieden und fügt dann so viel verdünnte Schwefelsäure hinzu, dass alles Cyankalium zersetzt wird, worauf sämmtliches in Anwendung gekommene Kupfercyanür ausfällt. Die entweichende Blausäure wird in Kalilauge aufgefangen. Vom ausgefällten Kupfercyanür trennt man durch Filtration und dampft das Filtrat zur Krystallisation ein. Beim Erkalten scheidet sich das Kalisalz der neuen Toluolcyansulfonsäure in langen, intensiv gelb gefärbten, glasglänzenden Prismen aus, welche krystallwasserhaltig sind. Sie lösen sich leicht in Wasser, schwer dagegen in Alkohol, so dass ein verdünnter Weingeist vortheilhaft zum Umkrystallisiren verwendet werden kann.

II. Darstellung des Toluolcyansulfochlorids: $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & [1]\\ SO_2Cl & [3]\\ CN & [4]\end{cases}$.

Das Kalisalz der vorstehend beschriebenen Toluolcyansulfonsäure wird durch anhaltendes Erhitzen auf 100 bis 110° C. völlig entwässert, mit der gleichen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid innig gemischt und in einer Retorte mit absteigendem Kühler auf ca. 100° C. erhitzt. Die Reaktion tritt sofort ein. Das Gemisch wird unter schwachem Aufschäumen dünnflüssig. Nach Beendigung der Reaktion erhitzt man etwas höher und lässt das entstandene Phosphoroxychlorid abdestilliren. Beim Erkalten erstarrt der Retorteninhalt zu einer harten Masse, welche gepulvert und durch mehrmaliges Anreiben mit Wasser und nachfolgendes Auspressen von Chlorkalium befreit wird. Schliesslich trocknet man über Schwefelsäure und krystallisirt aus Ligroïn um. Dabei erhält man das Toluolcyansulfochlorid in Form weisser Blättchen vom Schmelzpunkt 67° C.

III. Darstellung des Toluolcyansulfamids: $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & [1]\\ SO_2NH_2 & [3]\\ CN & [4]\end{cases}$.

Die Umwandlung des Toluolcyansulfochlorids in das entsprechende Toluolcyansulfamid kann geschehen durch Einwirkung von wässerigem oder alkoholischem oder gasförmigem Ammoniak oder durch Erhitzen mit Ammonkarbonat.

Beispielsweise übergiesst man 1 Thl. des fein gepulverten Toluolcyansulfochlorids allmählich mit 1 bis 2 Thln. 20procentigem wässerigen

Ammoniak und sorgt durch Kühlung dafür, dass das erweichende Reaktionsgemisch nicht ins Kochen geräth. Um die Umsetzung zu vervollständigen, wird, nachdem alles Ammoniak zugegeben ist, noch einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann lässt man erkalten, filtrirt das als weisser Niederschlag ausgeschiedene Toluolcyansulfamid ab und wäscht es wiederholt mit Wasser aus, in dem es nahezu unlöslich ist.

Wird das auf diese Weise erhaltene Rohprodukt in heissem Pyridin gelöst, so krystallisirt beim Erkalten das Toluolcyansulfamid: $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & [1]\\ SO_2NH_2 & [3]\\ CN & [4]\end{cases}$, in weissen Blättchen aus. Die neue Verbindung ist in Wasser und Spiritus ungemein schwer löslich, dagegen löst sie sich in ätzalkalihaltigem Wasser schon in der Kälte.

IV. Darstellung des Methylbenzoësäuresulfinids: $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & [1]\\ SO_2\rangle NH & [3]\\ CO & [4]\end{cases}$.

Die Verseifung des beschriebenen Toluolcyansulfamids erfolgt in äusserst glatter Weise, wenn man die Anwendung eines grossen Ueberschusses von Aetzalkali vermeidet. Zweckmässig verfährt man folgendermaassen:

10 kg Toluolcyansulfamid werden in 50 kg heissem Wasser suspendirt und mit so viel Natronlauge (40° B.) versetzt, als erforderlich ist, um eine klare Lösung zu erzielen. Diese Lösung lässt man vier bis fünf Stunden lang am Rückflusskühler kochen und dann erkalten. Fügt man hierauf eine Säure hinzu, so fällt das Methylbenzoësäuresulfinid als weisses Krystallpulver aus. Einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser genügt, um dasselbe in farblosen, glänzenden Prismen zu erhalten, die bei 246° C. schmelzen. Das Methylbenzoësäuresulfinid ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem bedeutend leichter löslich und schmeckt gleich dem Benzoësäuresulfinid (Saccharin) intensiv süss. Es soll als „Methylsaccharin" für dieselben Zwecke Verwendung finden.

Wird bei der Verseifung des Toluolcyansulfamids ein grosser Ueberschuss von Aetzalkali angewendet, beispielsweise die fünffache theoretische Menge, so erhält man beim Ansäuern der während 14 bis 15 Stunden gekochten Lösung ebenfalls einen krystallinischen, weissen Niederschlag, der aber nicht süss schmeckt und alle Eigenschaften einer Säure zeigt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser, in dem er sich bedeutend leichter löst, als das Methylbenzoësäuresulfinid, erhält man den Körper in langen, farblosen Nadeln, denen nach der Analyse die Formel $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & [1]\\ SO_2NH_2 & [3]\\ COOH & [4]\end{cases}$ zukommt. Diese neue Verbindung, welche ein Homologes der von Noyes (Amerik. chem. Journ. VIII, 178) entdeckten Sulfaminbenzoësäure darstellt, lässt sich leicht in ihr Anhydrid, das Methylbenzoësäuresulfinid überführen, indem man sie kurze Zeit im Oelbade auf 185 bis 190° C. erwärmt. Sie zeigt hierbei insofern ein eigenthümliches Verhalten, als sie bei 181° C. schmilzt und sofort darauf wieder fest wird; sie ist dabei unter Wasserabspaltung in ihr Anhydrid übergegangen.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung des Methylbenzoësäuresulfinids (Methylsaccharin): $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & [1]\\ SO_2\rangle NH & [3]\\ CO & [4]\end{cases}$, darin bestehend, dass

man zunächst die Diazoverbindung der Paratoluidinmetasulfonsäure (Neville und Winther XIII, 1947) nach der Sandmeyer'schen Methode (Ber. XVII, 2650) durch Kochen mit wässeriger, cyankalischer Kupfercyanürlösung in Toluolcyansulfosäure: $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & [1]\\ SO_3H & [3]\\ CN & [4]\end{cases}$, verwandelt, hierauf aus einem Salz derselben durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid des Toluolcyansulfochlorids: $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & [1]\\ SO_2Cl & [3]\\ CN & [4]\end{cases}$, und aus diesem durch Einwirkung von Ammoniak in Gasform oder in alkoholischer oder wässeriger Lösung, bezw. von Ammonkarbonat unter Erhitzen Toluolcyansulfamid: $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & [1]\\ SO_2NH_2 & [3]\\ CN & [4]\end{cases}$, herstellt und letzteres sodann mit der zu dessen Lösung erforderlichen Menge eines kaustischen Alkalis verseift.

2. Verfahren zur Darstellung von Methylbenzoësäuresulfinid, darin bestehend, dass man bei der im Patentanspruch 1 erwähnten Verseifung des Toluolcyansulfamids durch Anwendung eines grossen Ueberschusses von Aetzalkali zunächst die Methylsulfaminbenzoësäure: $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & [1]\\ SO_2NH_2 & [3]\\ COOH & [4]\end{cases}$, darstellt, und hierauf dieselbe über ihren Schmelzpunkt erhitzt

Zu Band I, Seite 510 und Band II, Seite 321: D. R.-P. Nr. 48709 vom 24. März 1889. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. — Verfahren zur Darstellung von Diamidodiphenylenoxyd.

Die o-Benzidinsulfosäure, welche bekanntlich durch Reduktion von m-Nitrobenzolsulfosäure in alkalischer Lösung und Umlagerung der hierdurch zunächst entstehenden Hydrazobenzolsulfosäure erhalten wird, führt im Gegensatz zu der von Griess durch Sulfuriren von Benzidin erhaltenen m-Benzidindisulfosäure zu Tetrazofarbstoffen, welche ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade nicht färben. (D. R.-P. Nr. 43100.)

Diese Säure lässt sich mit Leichtigkeit in ein neues o-Derivat des Benzidins überführen, welches im Gegensatz zu der o-Benzidindisulfosäure direkt ziehende Farbstoffe liefert.

Behandelt man nämlich die o-Benzidindisulfosäure mit kaustischen Alkalien, am besten im geschlossenen Gefäss, bei etwa 30 bis 40 Atmosphären, so lässt sich dieselbe in Diamidodiphenylenoxyd überführen. Gleichzeitig entsteht neben diesem Körper, besonders, wenn man bei niedrigerem Druck, resp. im offenen Gefässe arbeitet, noch ein anderes Produkt, welches als ein Zwischenprodukt bei der Umwandlung der o-Benzidindisulfosäure in das Diamidodiphenylenoxyd zu betrachten ist.

Dasselbe ist in Natronlauge löslich, unlöslich in Soda und geht beim Erhitzen für sich unter Abspaltung von Wasser in das Diamidodiphenylenoxyd über.

Darstellung des Diamidodiphenylenoxyds. 5 kg o-benzidindisulfosaures Natron werden in 46 kg 40procentige Natronlauge eingetragen und im Autoklaven auf 36 Atmosphären während sechs bis acht Stunden

erhitzt. In der erkalteten Schmelze hat sich das gebildete Diamidodiphenylenoxyd zum grössten Theil als Krystallkruste auf der Oberfläche geschieden und kann mechanisch entfernt werden.

Die zurückbleibende Schmelze selbst wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure versetzt, bis sie nur noch schwach alkalische Reaktion zeigt, und das sich hierbei noch abscheidende Diamidodiphenylenoxyd durch Filtration isolirt.

Zur weiteren Reinigung wird das so erhaltene Diamidodiphenylenoxyd in verdünnter Salzsäure gelöst und aus dem Filtrat das salzsaure Salz durch Kochsalz gefällt. Die Base selbst erhält man aus ihrem salzsauren Salz durch Neutralisiren mit kaustischem Alkali. Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 150 bis 152°, ist leicht löslich in ätherischen Lösungsmitteln, bildet mit Salzsäure ein leicht lösliches, mit Schwefelsäure ein schwer lösliches Salz.

Mit salpetriger Säure behandelt, liefert sie eine leicht lösliche, gelb gefärbte Tetrazoverbindung, welche in Verbindung mit Farbstoffkomponenten werthvolle, direkt ziehende Farbstoffe liefert.

Mit β-Naphthionsäure erhält man so im Gegensatz zum Tetrazodiphenylchlorid, welches mit dieser Säure einen unlöslichen, werthlosen Farbstoff giebt, einen leicht löslichen, rothen Farbstoff von der Nüance des Deltapurpurin 5 B. In diesem Verfahren wird von dem oben erwähnten Zwischenprodukt sehr wenig erhalten. Dasselbe erhält man in grösseren Mengen, wenn man die betreffenden Substanzen in den oben angegebenen Mengenverhältnissen nur zwei bis drei Stunden bei 20 Atmosphären auf einander einwirken lässt, oder im offenen Gefässe bei höherer Temperatur und entsprechend längerer Einwirkungsdauer.

Es resultirt so eine unvollkommene Schmelze; beim Lösen derselben in Wasser und Abstumpfen der Natronlauge mit Salzsäure findet sich im Filtrat des abgeschiedenen Diamidodiphenylenoxyds, neben unveränderter o-Benzidindisulfosäure, das Zwischenprodukt.

Säuert man das Filtrat an und neutralisirt mit Soda, so geht hierbei die o-Benzidindisulfosäure wieder in Lösung, während das Zwischenprodukt ungelöst zurückbleibt. Dasselbe bildet mit Säuren leicht lösliche Salze, ist in Natronlauge löslich, unlöslich in Soda und bildet eine lösliche, gelbbraune Tetrazoverbindung, welche bei der Kombination mit Aminen und Phenolen zu direkt färbenden Farbstoffen führt.

Erhitzt man es für sich oder mit Hülfe eines Wasser entziehenden Mittels, so geht es unter Abspaltung von Wasser in Diamidodiphenylenoxyd über.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Diamidodiphenylenoxyd, darin bestehend, dass man o-Benzidindisulfosäure mit kaustischem Alkali im offenen oder geschlossenen Gefässe bei 230 bis 300° erhitzt.

Zu Band I, Seite 663: D. R.-P. Nr. 48722 vom 17. Oktober 1888. — Dr. Eugen Fischer in Stuttgart. — Verfahren zur Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd aus o-Nitrobenzylchlorid.

Die Bestrebungen, das leicht erhältliche Orthonitrobenzylchlorid in den entsprechenden Nitrobenzaldehyd überzuführen, in ähnlicher Weise, wie dies bei Bittermandelöl und Paranitrobenzaldehyd schon lange geschieht, sind bis heute erfolglos geblieben.

Es hat sich nun herausgestellt, dass die Umwandlung des o-Nitrobenzylchlorids zu dem gewünschten Aldehyd glatt und gewöhnlich ohne erhebliche Bildung von Nebenprodukten verläuft, wenn man zunächst das Chlor ersteren Körpers durch entsprechende Elementgruppen ersetzt, nämlich Aether, bezw. Säureester des Orthonitrobenzyls darstellt und die so erhaltenen Körper der Einwirkung von Oxydationsmitteln aussetzt.

Ebenso haben sich das von S. Gabriel (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1887, S. 2228) beschriebene, aus Orthonitrobenzylchlorid dargestellte Orthonitrobenzylamin, sowie der daraus leicht darstellbare Orthonitrobenzylalkohol als passende Zwischenglieder für die Ueberführung des Orthonitrobenzylchlorids in Orthonitrobenzaldehyd erwiesen.

Zweckmässig ist es auch, sich aus obigen Aethern, bezw. Estern durch Verseifung den Orthonitrobenzylalkohol darzustellen und diesen in Aldehyd zu verwandeln. Zu den genannten Zwecken ist besonders geeignet das bisher unbekannte Orthonitrobenzylacetat, indessen eignen sich auch o-Nitrobenzylsulfonsäure, o-Nitrobenzylthiosulfonsäure und deren Salze, o-Nitrobenzylbenzoat, o-Nitrobenzyloxalat, o-Nitrobenzylformiat, o-Nitrobenzyläthyläther u. s. w. im Gegensatz zum Chlorid gut zur Oxydation.

Beispiele: 1. 100 Thle. o-Nitrobenzylchlorid werden mit circa 60 Thln. Alkohol und 60 bis 70 Thln. entwässertem, essigsaurem Natron am Rückflusskühler während circa 70 bis 80 Stunden gekocht; hierauf wird die Lösung vom ausgeschiedenen NaCl entfernt, der Sprit abdestillirt und der Rückstand mit wenig kaltem Wasser durchgerührt, wodurch das o-Nitrobenzylacetat als weisse Krystallmasse erhalten wird.

Dasselbe enthält eine geringe Quantität o-Nitrobenzylalkohol und Spuren von o-Nitrobenzyläthyläther. Das Acetat ist leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem, etwas schwieriger in kaltem Benzol.

Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt es in feinen, weissen Nädelchen (Schmelzpunkt 71°), die sich am Licht rasch röthlich und schliesslich ganz dunkel färben.

Im vorstehenden Beispiel kann das Natriumacetat durch andere Acetate, der Alkohol durch andere Lösungsmittel, wie Eisessig, Holzgeist etc., ersetzt werden. Die Kochzeit wird abgekürzt durch Mehranwendung von Acetat oder Erhöhung der Siedetemperatur.

Das o-Nitrobenzylbenzoat krystallisirt aus heissem Alkohol, in welchem es ziemlich löslich ist, in gelben, verwachsenen Krystallen vom Schmelzpunkt 94° C. In kaltem Alkohol ist es schwer löslich.

2. 100 Thle. o-Nitrobenzylchlorid werden mit 80 bis 100 Thln. neutralem Natriumsulfit oder entsprechenden Mengen eines anderen Sulfits und circa 300 bis 400 Thln. Wasser während 12 bis 14 Stunden unter lebhaftem Umrühren auf circa 60 bis 80° C. erwärmt.

Aus der hellgelben Lösung krystallisirt o-nitrobenzylsulfosaures Natrium in glasglänzenden, flachen Spiessen oder auch in gelblichweissen, glänzenden Schuppen. Zusatz von NaCl vermehrt die Abscheidung.

Aus heissem Alkohol (ca. 90procentigem) krystallisirt das Salz in feinen, glänzenden, koncentrisch gruppirten Nadeln.

3. 100 Thle. o-Nitrobenzylchlorid werden in circa 330 Thln. Alkohol gelöst nnd unter Zusatz von circa 60 Thln. Sulfocyankalium am Rückflusskühler erhitzt. Die Masse bleibt anfänglich ohne weitere Wärmezufuhr von aussen im schwachen Sieden unter starker Abscheidung von KCl.

Nach mehrstündigem Kochen wird von KCl getrennt, der Alkohol verjagt, worauf der Rückstand bei Zusatz von Wasser krystallinisch erstarrt.

Das erhaltene o-Nitrobenzylrhodamid krystallisirt aus Alkohol in schwach gelblichen Täfelchen von rhomboidischer Umgrenzung, Schmelzpunkt 68° C.

4. 100 Thle. o-Nitrobenzylchlorid werden mit ca. 200 Thln. krystallisirtem Natriumhyposulfit und 100 Thln. Wasser während 12 bis 14 Stunden unter Umrühren auf 50 bis 60° C. erwärmt. Die Masse wird nach einigen Stunden dickflüssig durch die sich ausscheidenden, silberweissen, glänzenden Schüppchen von o-nitrobenzylthiosulfosaurem Natrium. Nach dem Erkalten ist besonders auf Zusatz von NaCl die Abscheidung der neuen Verbindung eine nahezu vollständige.

Die wässerige Lösung scheidet beim Ansäuern nach längerem Stehen freie Säure in grossen, blätterigen Krystallen aus.

In koncentrirter, schwefelsaurer Lösung (z. B. in Schwefelsäure von 55 bis 60° B.) oxydirt sich die o-Nitrobenzylthiosulfonsäure in der Wärme mit NO_3H leicht zu o-Nitrobenzaldehyd unter theilweiser Abscheidung von Schwefel.

Der o-Nitrobenzaldehyd wird aus obigen Körpern in folgender Weise erhalten:

5. 100 Thle. o-Nitrobenzylacetat werden mit 250 Thln. Bleisuperoxydpaste von 51,3 Proc. PbO_2 und mit 250 Thln. Wasser gekocht. Nach sechs Stunden setzt man langsam 150 Thle. Essigsäure (von 40 Proc.) zu, nach weiteren drei Stunden Kochens wird filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich aus der Lösung o-Nitrobenzaldehyd ölig, später krystallinisch erstarrend ab. Derselbe wird nach bekannten Methoden gereinigt. o-Nitrobenzoësäure entsteht hierbei gar nicht oder doch höchstens in geringer Quantität.

Das Bleisuperoxyd kann durch entsprechende Mengen anderer Oxydationsmittel, z. B. $Mn.O_2$; $K_2Cr_2O_7$ u. s. w., die Essigsäure durch andere Säuren ersetzt werden.

6. 100 Thle. o-Nitrobenzylacetat löst man bei gewöhnlicher Temperatur in ca. 700 Thln. Schwefelsäure (55 bis 60° B.). Nunmehr wird auf 35 bis 40° gesteigert und langsam unter beständigem Umrühren 30,5 bis 31 Thle. Salpetersäure (von 70 Proc.) oder äquivalente Mengen eines Nitrats zugesetzt, wobei nach einiger Zeit Stickoxydgas in regelmässigem Strome entweicht. Die Temperatur wird nun zweckmässig bei 37 bis 38° C. gehalten. Nachdem alles Oxydationsmittel eingetragen ist, wird noch bis zum Aufhören der Gasentwickelung erwärmt und schliesslich die zuvor abgekühlte Lösung in ca. 2400 Thle. kaltes Wasser gegossen. Nach mehrstündigem Stehen filtrirt man von dem in hellgelben Nadeln ausgefallenen o-Nitrobenzaldehyd ab. Die geringen Antheile gelöst gebliebenen Aldehyds werden der verdünnten Schwefelsäure nach bekannten Methoden entzogen. Statt des o-Nitrobenzylacetats können auch andere hierher gehörige o-Nitrobenzylderivate verwendet werden.

Die Oxydation der in Betracht kommenden o-Nitrobenzylderivate lässt sich auch mit Salpetersäure allein bewerkstelligen.

7. Will man, anstatt den Aldehyd direkt aus den Aethern, bezw. Estern zu erzeugen, zuerst aus diesen den entsprechenden Alkohol herstellen, um letzteren alsdann nach bekannten Methoden in Aldehyd überzuführen (ein Verfahren, welches sich wegen der damit verbundenen Möglichkeit der Wiedergewinnung des angewandten Natriumacetats etc. besonders empfiehlt), so verfährt man wie folgt:

Die, wie unter 1. angegeben, vom NaCl entfernte Spritlösung wird allmählich unter Umrühren und Kühlhalten so lange mit wässeriger Alkalilauge versetzt, bis die Flüssigkeit, die anfangs rasch wieder neutral reagirt, auch nach langem Stehen schwach alkalisch bleibt.

Man trägt beispielsweise nach und nach 58 Thle. Natronlauge (von 40 Proc.) ein. Hierbei findet, sobald etwa das erste Drittel der Basis zugefügt ist, krystallinische Abscheidung statt, die schliesslich die ganze Flüssigkeit breiig erfüllt.

Nach 24 Stunden wird der Sprit abdestillirt, vorher aber ebenfalls überschüssig vorhandenes Alkali neutralisirt.

Zum Destillationsrückstande giebt man die zur Lösung des Natriumacetats nöthigen Mengen Wasser, wodurch der o-Nitrobenzylalkohol als weisse Krystallmasse hinterbleibt.

8. Zur Darstellung von o-Nitrobenzylalkohol aus o-Nitrobenzylamin löst man 100 Thle. des letzteren in ca. 1500 bis 2000 Thln. Wasser und 150 bis 200 Thln. Salzsäure (von 20° B.), versetzt in der Kälte allmählich mit einer wässerigen Lösung von 67 Thln. Kaliumnitrit und erhitzt hierauf langsam bis zum Kochen. Beim Erkalten scheidet sich der o-Nitrobenzylalkohol in Nadeln ab.

Patentansprüche: 1. Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd aus o-Nitrobenzylchlorid durch Ueberführung des letzteren in ätherartige Verbindungen des o-Nitrobenzyls, wie o-Nitrobenzylacetat, o-Nitrobenzylbenzoat, o-Nitrobenzyloxalat, o-Nitrobenzylsulfocyanid, o-Nitrobenzylsulfonsäure, o-Nitrobenzylthiosulfonsäure, als Zwischenglieder und Oxydation dieser, insbesondere ihrer schwefelsauren Lösungen mit Salpetersäure, Salpeterschwefelsäure oder salpetersauren Salzen.

2. Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd aus o-Nitrobenzylchlorid durch Ueberführung der in Anspruch 1 näher bezeichneten o-Nitrobenzylderivate bezw. des o-Nitrobenzylamins in o-Nitrobenzylalkohol und Oxydation des letzteren nach den bekannten Methoden.

Zu Band II, Seite 545: D. R.-P. Nr. 48731 vom 1. Februar 1889 ab; 5. Zusatz zum Patent Nr. 44002. — Badische Anilin- und Sodafabrik. — Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des Metaamidophenolphtaleïns.

Nach dem Verfahren des Hauptpatents Nr. 44002 entstehen aus den monoalkylirten m-Amidophenolen bei der Kondensation mit Phtalsäureanhydrid die entsprechenden, symmetrisch dialkylirten Rhodamine.

I. Darstellung des symmetrischen Dimethylrhodamins. 10 kg Monomethylmetaamidophenol, 10 kg Phtalsäureanhydrid und 5 kg Chlorzink werden in einem emaillirten Kessel bei möglichst verhindertem Luftzutritt unter Rühren bei 170 bis 180° C. verschmolzen, bis die Schmelze Neigung zum Erstarren zeigt. Es resultirt eine metallisch glänzende Masse, welche nach dem Erkalten fein gepulvert und durch Waschen mit Wasser vom Chlorzink möglichst befreit wird. Man schlemmt hierauf in ca. 200 Liter Wasser auf, giebt 50 kg Ammoniak von 0,92 spec. Gew. hinzu und digerirt 24 Stunden erst in der Kälte, schliesslich unter Erwärmen. Hierbei scheidet sich die Farbbase krystallinisch aus. Man filtrirt, wäscht und trocknet. Zweckmässig stellt man dann aus der Farbbase das leichter lösliche, basische Chlorhydrat dar, indem man sie in sehr verdünnter, kochender Salzsäure auflöst und die filtrirte Lösung des Farbstoffs krystallisiren lässt.

Das auf diese Weise erhaltene basische Chlorhydrat des symmetrischen Dimethylrhodamins bildet bläulichrothe Nadeln von violettem Glanz. Es

löst sich leicht in Alkohol mit rother Farbe und intensiver Fluorescenz. Koncentrirte Salzsäure löst es mit orangegelber, koncentrirte Schwefelsäure mit rein gelber Farbe.

In kaltem Wasser ist das Salz ohne Zersetzung mit bräunlichrother Farbe löslich. Von heissem Wasser wird es in beträchtlicher Menge mit rother Farbe aufgenommen. Die nicht zu verdünnten Lösungen erstarren beim Erkalten zu einer rothbraunen Gallerte. Durch Zusatz von kaustischen Alkalien zur heissen Lösung fällt die Farbbase in rothvioletten, grünlich schillernden, rhombischen Täfelchen aus. Dieselben sind in Wasser kaum, in Holzgeist leicht mit rother Farbe und intensiv grüngelber Fluorescenz löslich. Weingeist nimmt sie in der Kälte nur spärlich auf. Benzol löst die Farbbase farblos und in sehr geringer Menge. In Aether ist sie nahezu unlöslich. Durch Zinkstaub und Ammoniak werden wässerige Lösungen des Farbstoffs rasch entfärbt. Ferricyankalium stellt die ursprüngliche Farbe wieder her.

II. Darstellung des symmetrischen Diäthylrhodamins. Die Darstellung dieses Farbstoffs geschieht unter Anwendung von Monoäthylmetaamidophenol an Stelle von Monomethylmetaamidophenol in allen Punkten in derselben Weise, wie diejenige des symmetrischen Dimethylrhodamins. In eben derselben Weise wird auch die zunächst resultirende Farbbase in das wasserlösliche, basische Chlorhydrat übergeführt.

Dieses Salz löst sich leicht in Alkohol mit rother Farbe und intensiver Fluorescenz auf. In kaltem Wasser angerührt, löst es sich in geringer Menge, sehr bald aber tritt eine Ausscheidung der Farbbase in violett schimmernden Krystallen ein. In heissem Wasser löst sich das Chlorhydrat ohne Ausscheidung von Farbbase, hingegen krystallisirt letztere beim Erkalten in rhombischen Blättern, ohne Gelatiniren der Flüssigkeit, theilweise aus.

Die vorstehend genannten Rhodamine färben Wolle und Seide in gelbrothen Tönen. Auf Seide namentlich zeichnen sich die Färbungen durch hervorragende Fluorescenz aus. Geölte oder tannirte Baumwolle fixirt die Farbstoffe in ebenfalls rothen Tönen.

Beim Erhitzen mit Alkylhalogenen gehen sie leicht in die im Hauptpatent beschriebenen, tetraalkylirten Rhodamine, beziehungsweise in deren Homologe über.

Zur Darstellung von symmetrischem Dimethyl-, bezw. Diäthylrhodamin kann statt Phtalsäureanhydrid ebenfalls Phtalsäure verwendet werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung des symmetrischen Dimethyl-, bezw. Diäthylrhodamins, darin bestehend, dass an Stelle der in dem Patentanspruch 3 des Hauptpatents genannten 2 Mol. Dimethyl- bezw. Diäthyl-m-amidophenol 2 Mol. Monomethyl- bezw. Monoäthyl-m-amidophenol mit 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit Ausschluss oder in Gegenwart von Kondensationsmitteln kondensirt werden.

Zu Band II, Seite 961: D. R.-P. Nr. 48802 vom 23. Oktober 1888. — Carl Bennert. — Verfahren zur Darstellung eines grünen, schwefelhaltigen Farbkörpers aus Nitronaphtalin.

In der Monographie „Das Naphtalin und seine Derivate“ von M. Ballò, Braunschweig 1870, S. 24 findet sich die Bemerkung, dass Schwefel beim

Erwärmen auf α-Nitronaphtalin einwirkt; über die Art und Weise der Einwirkung, sowie über die Reaktionsprodukte ist nichts bekannt.

Wird α-Nitronaphtalin mit Schwefel gemischt und auf ungefähr 190° C. erhitzt, so beginnt eine Einwirkung, welche mit steigender Temperatur heftiger wird. Unter Entweichen von Schwefeldioxyd hinterbleibt schliesslich eine dunkel gefärbte Schmelze, welche sich theilweise in Schwefelkohlenstoff mit dunkelgrüner Farbe löst und aus einem Gemenge eines schwefelhaltigen, grünen und eines blauen Farbkörpers sowie einer Menge von Nebenprodukten zusammengesetzt ist.

Die Ausführung des Verfahrens zur Gewinnung des dabei entstehenden und hier als Hauptprodukt der Reaktion anzusprechenden grünen Farbkörpers in genügend reinem Zustande geschieht in folgender Weise:

200 Thle. α- Nitronaphtalin werden auf ungefähr 200 bis 220° C. erhitzt und dann langsam innerhalb der angegebenen Temperaturgrenzen unter stetem Umrühren 45 Thle. fein zerkleinerter Schwefel in Portionen zugefügt. Die Reaktion beginnt sofort und entwickelt beträchtliche Wärme. Man hat daher beim Eintragen des Schwefels Sorgfalt darauf zu verwenden, dass jede Portion möglichst verbraucht ist, ehe man eine neue zufügt, damit die Temperatur nicht plötzlich in nicht zu regulirender Weise steigt. Es ist gut, so wenig wie möglich äussere Hitze zuzuführen und so viel wie möglich die Reaktionswärme zum Innehalten der angegebenen Temperatur zu benutzen. Zweckmässig verarbeitet man Partien von je 50 kg α-Nitronaphtalin in geräumigen, eingemauerten Gefässen.

Der Schmelze entweichen Ströme von Gas, besonders Schwefeldioxyd; sie wird dickflüssig und bald nach Eintragen der letzten Portion Schwefel so steif, dass das Umrühren schwierig wird. Man lässt die Schmelze erkalten; dieselbe bildet eine glänzende Masse von porösem Aussehen und ist hart und brüchig und lässt sich leicht pulvern.

Zur Gewinnung des grünen Farbkörpers wird die fein gepulverte Rohschmelze mit heissem Aceton behandelt, um nicht in Reaktion getretenes α-Nitronaphtalin und Schwefel, sowie eine Menge brauner, schmieriger Nebenprodukte zu entfernen; gleichzeitig löst das Aceton auch einen grossen Theil des blauen Farbkörpers.

Man bedient sich zu dieser Reinigung zweckmässig eines kontinuirlichen Extraktionsapparates und extrahirt 24 Stunden lang, indem man Sorge trägt, das Extraktionsmittel möglichst heiss und in reichlichem, kontinuirlichem Strome anzuwenden; geschieht das nicht, so bleibt die Extraktion zu unvollständig und man erhält ein stark verunreinigtes Produkt.

Zweckmässig bearbeitet man je 250 kg Rohschmelze in einer Operation.

Nach der Behandlung mit Aceton wird die Rohschmelze zur Gewinnung des grünen Farbkörpers mit Schwefelkohlenstoff behandelt, in welchem sich derselbe mit grüner Farbe löst.

Auch diese Operation wird in einem der für solche Operationen und diese Extraktionsfähigkeit bekannten kontinuirlichen Extraktionsapparate vorgenommen und 24 Stunden fortgeführt, sowie das Extraktionsmittel möglichst heiss und in reichlichem, kontinuirlichem Strome angewandt.

Als Rückstand erhält man ein schwarz und stumpf aussehendes Pulver ohne hervorzuhebende Eigenschaften, in welchem ausser einem Rest des grünen Farbkörpers auch eine Menge des bei der Acetonbehandlung nicht gelösten Restes des blauen Farbkörpers zurückbleibt, da dieser in Schwefelkohlenstoff weniger löslich ist als der grüne Farbkörper.

Der grüne Farbkörper wird bereits im Extraktionsapparate möglichst von Schwefelkohlenstoff befreit; der letzte Rest desselben wird abgetrieben, indem man die Masse unter kräftigem Rühren längere Zeit auf 140° C. erhitzt; es hinterbleibt dann eine brüchige, dunkelglänzende Masse, welche gepulvert ein schön dunkelgrünes Pulver darstellt.

Der erhaltene grüne Farbkörper (Naphtylthiazin genannt) ist schwefelhaltig, in Aethylalkohol unlöslich, in Schwefelkohlenstoff löslich.

Seine Eigenschaften gestatten nicht, ihn chemisch schärfer zu charakterisiren, zugleich wird seine Reindarstellnng durch die Natur der Nebenprodukte sehr erschwert. Indess gelingt es in der beschriebenen Weise, ein genügend reines Produkt zu erzielen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines grünen Farbkörpers, darin bestehend, dass man Schwefel in der Wärme auf α-Nitronaphtalin einwirken lässt, die erkaltete Rohschmelze durch Behandlung mit heissem Aceton reinigt und aus dem Rückstande den grünen Farbkörper mit Schwefelkohlenstoff in der Wärme extrahirt.

Zu Band II, Seite 250: D. R.-P. Nr. 48924 vom 6. Oktober 1888. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. — Verfahren zur Darstellung Wolle direkt schwarz färbender Azofarbstoffe.

Lässt man die Diazoverbindungen derjenigen Amidoazokörper, welche durch Einwirkung von Diazosulfosäuren auf α-Naphtylamin entstehen, auf α- und β-Naphtol und deren Mono- und Disulfosäuren einwirken, so erhält man Farbstoffe, welche Wolle blauschwarz färben (vergl. D. R.-P. Nr. 39029 und 40977). Werden jedoch an Stelle des oben erwähnten α- und β-Naphtols und deren Sulfosäuren die sekundären Amine des α-Naphtylamins, wie Phenyl-α-naphtylamin und Tolyl-α-naphtylamin, gesetzt, so gelangt man zu schönen, Wolle tiefschwarz färbenden Farbstoffen, welche sich in jeder Hinsicht vor den aus Naphtolen dargestellten sowohl durch ihre drei- bis viermal grössere Stärke, als auch besonders durch ihre grosse Waschechtheit (Walkechtheit) vortheilhaft auszeichnen. Zur Darstellung dieser Art von Farbstoffen eignen sich besonders die Disulfosäuren der Amine, wie die des Anilins, Toluidins und β-Naphtylamins und des Farbstoffs α-Naphtylaminazobenzol.

Das Verfahren zur Darstellung der neuen, schwarz färbenden Azofarbstoffe ist im Allgemeinen folgendes:

Die Diazoverbindung der Amidoazoverbindung wird ausgesalzen und in eine alkoholische Lösung von Phenyl- oder Tolyl-α-naphtylamin eingetragen. Nach 24stündigem Stehen wird gelinde erwärmt, die erhaltene Farbstoffsäure abfiltrirt und durch Auflösen in Alkali in den Farbstoff übergeführt, welcher durch Aussalzen isolirt wird.

23,3 kg p-Amidobenzoldisulfosäure werden auf bekannte Weise in ihre Diazoverbindung übergeführt und zu der Lösung derselben eine salzsaure Lösung von 20 kg α-Naphtylamin hinzugefügt.

Der Amidoazokörper, welcher sich sofort bildet, ist ein sehr leicht löslicher Azofarbstoff. Um ihn in seine Diazoverbindung überzuführen, versetzt man die klare, tiefroth gefärbte Flüssigkeit mit einer Lösung von 10 kg Nitrit in 100 Liter Wasser. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich die Diazoverbindung in glänzenden Kryställchen ab, welche abfiltrirt und in

eine alkoholische Lösung von 35 kg Phenyl-α-naphtylamin eingetragen werden. Nach 24stündigem Stehen wird schwach erwärmt und die gebildete Farbstoffsäure nach dem Abfiltriren durch Auflösen in Alkali in den Farbstoff übergeführt, welcher durch Aussalzen leicht isolirt werden kann. Dieser Farbstoff färbt Wolle sehr schön tiefschwarz. Ein ähnlicher Farbstoff resultirt bei Ersatz des Phenyl-α-naphtylamins durch eine äquivalente Menge Tolyl-α-naphtylamin.

Die p-Amidobenzoldisulfosäure kann zur Erzielung derselben Resultate durch die oben erwähnten Disulfosäuren des Anilins, Toluidins und β-Naphtylamins ersetzt werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Wolle direkt schwarz färbenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass die Diazoverbindungen der Amidoazoverbindungen, welche durch Einwirkung von α-Naphtylamin auf die Diazoverbindungen der Disulfosäuren des Anilins, Toluidins, β-Naphtylamins, sowie der durch weiteres Sulfuriren von Amidonaphtalinazobenzolmonosulfosäure erhaltenen Amidonaphtalinazobenzoldisulfosäure erhalten werden, mit Phenyl-α-naphtylamin und Tolyl-α-naphtylamin vereinigt werden.

Zu Band II, Seite 365: D. R.-P. Nr. 48928 vom 12. Januar 1889. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. — Verfahren zur Darstellung von unsymmetrisch substituirten Diamidotriphenylmethanderivaten und von Sulfosäuren derselben.

Bei den tetraalkylirten Farbstoffrepräsentanten der Bittermandelölgrünreihe glauben die Erfinder das allgemein gültige Gesetz aufgefunden zu haben, dass die tinktorielle Kraft der einzelnen Farbstoffe nicht allein in umgekehrter, sondern sogar in hyperbolischer Proportion zur Grösse des Molekulargewichts wächst. Dieser Umstand legte speciell bei den unter dem Namen „Säuregrün“ zu besonderer technischer Bedeutung gelangten, durch Kondensation von Benzaldehyd mit Aethylbenzylanilin und Methylbenzylanilin erhaltenen Farbstoffen den Gedanken nahe, Versuche anzustellen, welche die Darstellung niedriger, molekularer Farbstoffe ermöglichten, ohne dass die werthvollen, tinktoriellen Eigenschaften der ersteren verloren gingen.

Es galt zunächst, eine der beiden Benzylgruppen durch die Methyl- oder Aethylgruppe zu ersetzen.

Erfinder liessen zu diesem Zweck 1 Mol. Benzaldehyd gleichzeitig auf 1 Mol. Dimethylanilin und 1 Mol. Methylbenzylanilin bei Gegenwart wasserentziehender Mittel einwirken; dabei stellte sich das auffallende Resultat heraus, dass nicht, wie man hätte erwarten sollen, zuerst das Dimethylanilin im Sinne der Bildung von Tetramethyldiamidotriphenylmethan und später das Methylbenzylanilin im Sinne der Bildung von symmetrischem Dimethyldibenzyldiamidotriphenylmethan in Reaktion trat, sondern dass die intermediäre Base, das Trimethylbenzyldiamidotriphenylmethan in ganz überwiegender Menge entstanden war.

Es ergab sich hieraus eine einfache Darstellungsmethode der durch das obige Beispiel charakterisirten, intermediären Basen durch gleichzeitige Einwirkung von Benzaldehyd auf zwei verschiedene tertiäre Alkylaniline bei Gegenwart wasserentziehender Mittel, wobei es gleichgültig ist, ob die Vereinigung derselben durch Benzaldehyd genau in dem molekularen oder von dem molekularen abweichenden Verhältniss bewerkstelligt wird.

Durch Sulfoniren der nach dem neuen Verfahren dargestellten Basen und Oxydation der entstandenen Sulfosäuren gelangt man zu werthvollen neuen Farbstoffsulfosäuren, von denen die beiden, technisch am meisten wichtigen, nämlich das Trimethylbenzyl-D[1])-Derivat und das asymmetrische Dimethyldibenzyl-D-Derivat als Beispiele dienen mögen.

1. In eine im emaillirten Kessel befindliche Mischung von 121 kg Dimethylanilin und 197 kg Methylbenzylanilin werden unter äusserer Abkühlung allmählich 220 kg 66procentige Schwefelsäure eingetragen, sodann bei gewöhnlicher Temperatur 106 kg Benzaldehyd zugefügt. Der emaillirte Kessel wird nun in ein Oelbad gesetzt und unter gutem Rühren die Temperatur im Inneren allmählich auf 120 bis 130° C. gesteigert und einige Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die fertige Schmelze wird in der zehnfachen Menge heissen Wassers gelöst und mit 40 kg Soda versetzt, wobei sich das in geringer Menge nebenbei gebildete symmetrische Dimethyldibenzyl-D ausscheidet. Nach dem Abschöpfen desselben wird die schwefelsaure Lösung zur Entfernung des ebenfalls in geringer Menge vorhandenen Tetramethyl-D mit Sulfatlösung versetzt, durch welche das Trimethylbenzyl-D ausfällt, während Tetramethyl-D in Lösung bleibt. Die Ausbeute an der intermediären Base, welche das Hauptprodukt der Reaktion bildet, beträgt zwischen 70 bis 75 Proc. der Gesammtausbeute. Dieselbe stellt nach dem Auskochen mit Wasser eine schwach grün gefärbte, harzige Masse dar, die in einer kupfernen Dampfschale getrocknet wird. Um sie zu sulfuriren, werden 20 kg Trockensubstanz in 100 kg Schwefelsäure (20procentiges Anhydrid) eingetragen, wobei eine Temperatur von 30° C. nicht überschritten wird. Nach erfolgter Lösung ist die Sulfurirung beendigt; die Masse wird in die zehnfache Menge Wasser eingetragen, sodann gekalkt, wobei das Kalksalz der Leukosulfosäure in Lösung geht. Die Lösung wird durch eine Filterpresse gedrückt und bis auf 150 kg eingedampft. Sodann wird mit so viel Soda versetzt, als zur Umsetzung in Natronsalz erforderlich ist, und nochmals filtrirt.

Um zu oxydiren, versetzt man mit 60 kg zehnprocentiger Salzsäure, erwärmt auf ca. 30° C., wobei die etwa ausgeschiedene Leukosulfosäure wieder in Lösung geht und trägt in das Gemisch unter gutem Rühren 12 kg Bleisuperoxyd ein, welches zuvor mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt wurde. Die entstandene Farbstofflösung wird mit 12 kg Sulfat versetzt, um das Blei zu fällen, filtrirt und zur Trockne verdampft, wobei der Farbstoff als kupferglänzende Masse zurückbleibt, welche gemahlen und so in den Handel gebracht wird.

Das Natronsalz der Leukosulfosäure ist in Wasser leicht löslich; seine wässerige Lösung giebt mit Essigsäure keinen Niederschlag, während stärkere Säuren, wie Schwefel- oder Salzsäure, in der Kälte Fällung der freien Sulfosäure bewirken, die beim Erwärmen wieder verschwindet. Die Farbstoffsulfosäure zeigt blaugrüne Nüance und zieht auf Wolle langsamer als die gewöhnlichen Säuregrüns, wodurch das Egalisiren erleichtert ist.

2. Eine Mischung von 273 kg Dibenzylanilin und 121 kg Dimethylanilin wird unter Zusatz von 220 kg 66procentiger Schwefelsäure mit 106 kg Benzaldehyd kondensirt in der bei Beispiel 1 beschriebenen Weise.

Die fertige Schmelze wird in der doppelten Menge heissen Wassers gelöst, wobei sich das Tetrabenzyl-D als unlösliche Decke auf der Oberfläche abscheidet, welche abgeschöpft wird. Die zurückbleibende Lösung wird mit

[1]) D = Diamidotriphenylmethan.

Soda neutralisirt und aus dem erhaltenen Basengemenge das Tetramethyl-D durch wiederholtes Auskochen mit stark verdünnter Schwefelsäure entfernt. Hierbei bleibt die asymmetrische Base, welche ca. $^2/_3$ der Gesammtausbeute darstellt, als schwach gelblich gefärbtes, pellucides Harz zurück, das in einer kupfernen Dampfschale getrocknet wird. Die Sulfurirung und Oxydation geschieht genau in der bei Beispiel 1 beschriebenen Weise.

Das Natronsalz der Leukosulfosäure ist in Wasser sehr leicht löslich; in seiner wässerigen Lösung wird auch in der Kälte weder durch Essigsäure noch durch Mineralsäuren Fällung der freien Sulfosäure bewirkt.

Die Farbstoffsulfosäure zeigt extrem blaugrüne Nüance; sie zieht im Gegensatz zu der in Beispiel 1 beschriebenen auf Wolle ebenso rasch und vollkommen, wie das unter dem Namen Säuregrün bekannte, isomere, symmetrische Produkt des Handels, von dem sie sich nur durch wesentlich blauere Nüance unterscheidet.

Selbstverständlich können die bei obigen zwei Beispielen angegebenen Verhältnisse und Temperaturen in gewissen Grenzen variiren; auch können zur Kondensation statt Schwefelsäure wasserfreie Oxalsäure, Chlorzink und ähnlich wirkende Kondensationsmittel, zur Sulfurirung schwächere Säuren bei entsprechend höheren Temperaturen, sowie zur Oxydation an Stelle von Bleisuperoxyd und Salzsäure Braunstein und Kaliumpermanganat in Verbindung mit Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure benutzt werden.

Ausser den in den Beispielen 1 und 2 beschriebenen haben ferner folgende Basen technisch brauchbare Resultate geliefert:

Asymmetrisches Diäthyldibenzyl-D,
Dimethyläthylbenzyl-D,
Diäthylmethylbenzyl-D,
Triäthylbenzyl-D,
Methyläthyldibenzyl-D,
Methyläthylmethylbenzyl-D und
Methyläthyläthylbenzyl-D.

Ihre Darstellung und Weiterverarbeitung geschieht in analoger Weise wie bei den Beispielen 1 und 2.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von unsymmetrisch substituirten Diamidotriphenylmethanderivaten und zwar:

Trimethylbenzyldiamidotriphenylmethan,
Triäthylbenzyldiamidotriphenylmethan,
Asymmetrisches Dimethyldibenzyldiamidotriphenylmethan,
" Diäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan,
Dimethyläthylbenzyldiamidotriphenylmethan,
Diäthylmethylbenzyldiamidotriphenylmethan,
Methyläthyldibenzyldiamidotriphenylmethan,
Methyläthylmethylbenzyldiamidotriphenylmethan,
Methyläthyläthylbenzyldiamidotriphenylmethan,

darin bestehend, dass Benzaldehyd auf ein Gemisch von zwei verschiedenen tertiären Aminen in Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels einwirkt, wobei unter tertiären Aminen folgende verstanden werden:

Dimethyl-, Diäthyl- und Dibenzylanilin,
Methyläthylanilin,
Methylbenzylanilin und
Aethylbenzylanilin.

2. Ueberführung der in Anspruch 1 genannten unsymmetrisch substituirten Diamidotriphenylmethanderivate in Farbstoffsulfosäuren durch Behandeln derselben mit sulfurirenden Mitteln, wie koncentrirte Schwefelsäure, rauchende Schwefelsäure oder Monochlorhydrin und nachherige Oxydation mit Bleisuperoxyd, Kaliumpermanganat oder Braunstein.

Zu Band II, Seite 525: D. R.-P. Nr. 48980 vom 14. April 1889. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning. — Verfahren zur Darstellung einer Imidverbindung des Fluoresceïnchlorids.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Fluoresceïnchlorid entsteht unter Austritt von Wasser eine Imidverbindung des Fluoresceïnchlorids: $C_{20}H_{11}Cl_2NO_2$.

Diese Verbindung erhält man am zweckmässigsten durch sechs- bis achtstündiges Erhitzen von Fluoresceïnchlorid mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 190 bis 200° C. Ebenso entsteht dieselbe durch Erhitzen von Fluoresceïnchlorid mit Salmiak unter Zusatz von Kalk und Chlorzink auf 240 bis 260° C.; bei dieser Schmelze entstehen jedoch gleichzeitig durch Austausch der Chloratome gegen Ammoniakreste gefärbte, basische Produkte.

Die Imidverbindung des Fluoresceïnchlorids ist farblos, schmilzt bei 235° C., ist unlöslich in Wasser, wässerigen Säuren und Alkalien, leicht löslich in warmem Alkohol, in Chloroform und Benzol. Aus letzterem krystallisirt sie in derben, glänzenden Prismen, welche Krystallbenzol enthalten und an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur verwittern.

Koncentrirte Salzsäure und Schwefelsäure wirken nicht darauf ein. Ebenso bleibt sie beim Kochen mit Zinkstaub in alkalischer Spritlösung unverändert.

Durch Zusammenschmelzen mit den fetten und aromatischen Basen, resp. deren salzsauren Salzen unter Zusatz von Chlorzink bei 250 bis 270° C. liefert die Imidverbindung des Fluoresceïnchlorids spritlösliche, rothe bis blauviolette Farbstoffe, welche durch Sulfuriren wasserlöslich gemacht werden können.

Beispiel: 10 Thle. Fluoresceïnchlorid werden mit 15 Thln. wässerigem. koncentrirtem Ammoniak sechs Stunden auf 190 bis 200° C. erhitzt. Das Produkt wird mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt.

Beispiel für die Darstellung eines Farbstoffs aus der Imidverbindung:

7,4 Thle. . . . . Imidverbindung,
6 „ . . . . β-Naphtylamin,
6 „ . . . . Chlorzink

werden zwei Stunden auf 260° C. erhitzt.

Die gepulverte Schmelze wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, dann in Sprit gelöst und durch Eingiessen der Spritlösung in Wasser der Farbstoff gefällt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer Imidverbindung des Fluoresceïnchlorids von der Zusammensetzung $C_{20}H_{11}Cl_2NO_2$, darin bestehend, dass man im Fluoresceïnchlorid durch Einwirkung von Ammoniak in der Wärme ein Sauerstoffatom durch Imid (NH) ersetzt.

Zu Band II, Seite 715: D. R.-P. Nr. 48996 vom 19. Februar 1889. — Joh. Rud. Geigy und Co. — Verfahren zur Darstellung eines blauvioletten Farbstoffs durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Gallaminsäure.

In gleicher Weise, wie durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Gallussäure und deren Aether (D. R.-P. Nr. 19 580 und 45 786) blauviolette Farbstoffe gebildet werden, welche unter den Bezeichnungen Gallocyamin, Prune etc. im Handel vorkommen, entsteht auch aus der Gallaminsäure durch Kondensation mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin in wässeriger, alkoholischer oder essigsaurer Lösung ein blauvioletter Farbstoff, welcher sich in Form seiner Bisulfitverbindung zum Druck eignet.

2 Thle. Gallaminsäure werden mit 3 Thln. salzsaurem Nitrosodimethylanilin in irgend einem Lösungsmittel, am besten in Essigsäure, bis zur eintretenden Reaktion erwärmt, worauf dieselbe ohne weiteres Erwärmen zu Ende geht.

Nach dem Erkalten wird der in grünlichen Blättchen ausgeschiedene Farbstoff abfiltrirt und getrocknet; er löst sich in Wasser mit violetter, in Säuren mit fuchsinrother, in koncentrirter Lauge mit rothvioletter Farbe. Giesst man die alkalische Lösung des Farbstoffs in Wasser, so scheidet sich die freie Farbbase in violettrothen Flocken ab, und zwar in so vollständiger Weise, dass das Filtrat farblos abläuft. Die Farbstoffe der Patente Nr. 19 580 und 45 786 bleiben bei der gleichen Behandlung in Lösung.

Um den Farbstoff in eine zum Druck geeignete Form zu bringen, wird derselbe in seine Bisulfitverbindung übergeführt.

Patentanspruch: Darstellung eines Farbstoffs nach Patent Nr. 19 580, Anspruch 2, wobei an Stelle der dort angegebenen Gallussäure die Gallaminsäure tritt, durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf die Gallaminsäure.

Zu Band II, Seite 482: D. R.-P. Nr. 49 008 vom 11. April 1889. — Badische Anilin- und Sodafabrik. — Verfahren zur Darstellung von Chinolin- und Pyridinderivaten des Rosanilins.

Ersetzt man in dem bekannten Verfahren der Darstellung von Anilinblau durch Erhitzen von Rosanilin, bezw. Fuchsin mit Anilin die letztere Base durch Chinolin oder Pyridin, so findet unter Austritt von Ammoniak die Bildung entsprechend substituirter Rosaniline statt.

Beispiel 1. 10 kg Rosanilin, 50 kg Chinolin und 1 kg Benzoësäure werden in einem emaillirten Kessel unter Umrühren so lange auf 130 bis 140° erhitzt, bis daraus entnommene Proben, in verdünnter, heisser Salzsäure gelöst und mit Wasser verdünnt, kein weiteres Fortschreiten der violetten Farbe in Bezug auf Bläuung und Intensität erkennen lassen.

Die noch heisse Schmelze wird dann in verdünnte Salzsäure (4000 Liter Wasser und 60 Liter Salzsäure von 1,18 spec. Gew.) eingetragen, zum Kochen erhitzt, heiss filtrirt und der in Lösung befindliche violette Farbstoff durch Kochsalz gefällt. Zur weiteren Reinigung löst man nochmals in Wasser unter Zugabe von wenig Salzsäure und fällt wieder durch Kochsalz.

Der so erhaltene Farbstoff, das salzsaure Salz der Farbbase, stellt getrocknet ein metallisch messingglänzendes, amorphes Pulver dar und besitzt folgende Eigenschaften:

Derselbe ist in Alkohol und heissem Wasser mit violetter Farbe löslich. In koncentrirter Salzsäure löst er sich beim Erwärmen mit rother Farbe, welche auf Wasserzusatz wieder in Violett umschlägt. Die Lösung in koncentrirter Schwefelsäure ist schwärzlichgrün, Wasserzusatz stellt die violette Farbe wieder her.

Aus der wässerigen Lösung des Farbstoffs fällt Natronlauge oder Ammoniak die Base als rothvioletten Niederschlag, der mit rother Farbe in Alkohol löslich ist. Behandelt man die wässerige Lösung des Farbstoffs mit einem Ueberschuss von schwefliger Säure, so tritt bei längerem Stehen Entfärbung ein.

Der Farbstoff enthält noch unsubstituirte Amidogruppen und lässt sich durch Diazotiren und Aufkochen in eine entsprechend substituirte Rosolsäure überführen. Der Farbstoff färbt ungebeizte und tannirte Baumwolle, sowie Wolle und Seide violett.

Beispiel 2. 10 kg Rosanilin, 50 kg Pyridin und 1 kg Benzoësäure werden in einem mit Rückflusskühler versehenen Gefäss ungefähr 36 Stunden lang zum Sieden erhitzt und im Uebrigen wie vorstehend behandelt, nur nimmt man zum Lösen der Schmelze statt 60 Liter Salzsäure 80 Liter derselben.

Der Farbstoff hat ähnliche chemische und färbende Eigenschaften wie der Chinolinfarbstoff (Beispiel 1) und unterscheidet sich von demselben hauptsächlich durch seine grössere Löslichkeit.

Statt der in vorstehenden Beispielen genannten Benzoësäure lassen sich auch die anderen bekannten Zusätze der Anilinblauschmelze, z. B. essigsaures Natron oder Essigsäure, unter Anwendung der hierbei in Betracht kommenden Operationsbedingungen verwenden, jedoch verfährt man am besten in der beschriebenen Weise.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung violetter, basischer Rosanilinfarbstoffe, darin bestehend, dass Rosanilin, bezw. dessen Salze nach Art der Anilinblauschmelze mit Chinolin, bezw. Pyridin bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung erhitzt werden.

Zu Band II, Seite 1169: D. R.-P. Nr. 49057 vom 1. September 1888; Zusatz zum Patent Nr. 48367. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning. — Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Fluoresceïnchlorid.

In analoger Weise, wie Fluoresceïnchlorid mit sekundären Aminen unter Bildung von basischen Farbstoffen reagirt, geben auch die Halogensubstitutionsprodukte des Fluoresceïnchlorids, z. B. Dibrom-, Dichlor-, Tetrabromfluoresceïnchlorid, derartige Farbstoffe im Sinne folgender Gleichung:

$$C\begin{cases} C_6H_2BrCl \\ \quad >O \\ C_6H_2BrCl \\ C_6H_4.CO.O \end{cases} + 2N\begin{cases} R \\ R' \\ H \end{cases} = 2HCl + C\begin{cases} C_6H_2Br—NRR' \\ \quad >O \\ C_6H_2Br—NRR'. \\ C_6H_4CO.O \end{cases}$$

Von den beispielsweise genannten Chlorsubstitutionsprodukten des Fluoresceïns war bis jetzt das Dichlorfluoresceïnchlorid nicht bekannt. Dieser Körper wird dargestellt durch Behandlung des Dichlorfluoresceïns (aus

Dichlorphtalsäure und Resorcin; Ann. d. Chem. 238, 357) mit Phosphorpentachlorid. Dieses Chlorid repräsentirt ebenso wie das Tetrachlorprodukt im Gegensatz zu den bekannten gebromten Körpern Fluoresceïne, welche im Phtalsäurerest halogenisirt sind.

Die Fluoresceïnchloride reagiren nicht nur mit sekundären Aminen der aliphatischen Reihe, sondern auch mit primären und sekundären, aromatischen Aminen und Diaminen unter Bildung von Farbstoffen. Dieselben sind theilweise kaum mehr basisch und unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in verdünntem Alkohol; durch Ueberführung in Sulfosäuren können sie leicht wasserlöslich gemacht werden.

Zur Darstellung des Dichlorfluoresceïnchlorids verfährt man in folgender Weise:

40 Thle. Dichlorfluoresceïn und 45 Thle. Phosphorpentachlorid werden in einem emaillirten Kessel, der in einem Oelbade steht und mit Abzug versehen ist, gut gemischt, wobei die Reaktion unter Entwickelung von Chlorwasserstoffgas alsbald eintritt. Zur Vollendung der Reaktion wird während vier bis fünf Stunden auf 100 bis 110° C. erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird zur Entfernung der Phosphorverbindungen und des unveränderten Dichlorfluoresceïns mit verdünnter Natronlauge ausgekocht und darauf getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird es aus Toluol krystallisirt. Das Dichlorfluoresceïnchlorid schmilzt bei 257°, ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in heissem Sprit, leicht löslich in heissem Toluol.

Bei Einwirkung des Dichlorfluoresceïnchlorids, des Dibrom-, des Tetrabrom- und Tetrachlorfluoresceïnchlorids (Ann. d. Chem. 238, 336) auf Diäthylamin und Dimethylamin entstehen Farbstoffe, die als halogenisirte Rhodamine anzusehen sind; dieselben sind schwächer basisch, in Wasser schwerer löslich und färben blaustichiger als Rhodamine, und zwar ist das methylirte Produkt das blaueste.

Beispiel: 8 Thle. Dichlorfluoresceïnchlorid, 5 Thle. salzsaures Diäthylamin und 2,3 Thle. Aetzkalk oder 6,8 Thle. entwässertes, essigsaures Natron werden mit (5 Thln.) oder ohne Chlorzink, mit oder ohne Sprit circa zwölf Stunden auf 220° C. erhitzt. Die Schmelze wird in Sprit gelöst, filtrirt, der Sprit (zum grössten Theil) abdestillirt und der Rückstand wiederholt mit Sodalösung ausgekocht. Aus diesen Lösungen wird der Farbstoff nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Kochsalz abgeschieden.

Statt die Schmelze in Sprit zu lösen, kann dieselbe auch in koncentrirter Schwefelsäure gelöst und aus der Lösung der Farbstoff durch Eingiessen in Wasser ausgefällt werden.

Die Farbstoffe, welche durch Einwirkung primärer und sekundärer aromatischer Monamine auf die Fluoresceïnchloride, auch die halogenisirten, entstehen, sind, wie oben angedeutet, nur noch sehr schwach basisch und wasserunlöslich. Leichter löslich in Wasser und von basischer Natur sind die analogen Reaktionsprodukte mit aromatischen Diaminen.

Die so erhaltenen Farbstoffe zeigen folgende Nüancen:

Fluoresceïnchlorid mit o-Toluidin, Xylidin (aus Theerxylol), asymmetrischem m-Xylidin, Pseudokumidin . . . . roth,

Fluoresceïnchlorid mit Anilin, Monomethylanilin, Monoäthylanilin, α-Naphtylamin, Phenylhydrazin . . . . rothviolett,

Fluoresceïnchlorid mit p-Toluidin, β-Naphtylamin, m-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin . . . . violett,

Fluoresceïnchlorid mit p-Amidodiphenylamin . . . . blau.

Beispiel: 3,7 Thle. Fluoresceïnchlorid (1 Mol.), 1,9 Thle. Anilin (2 Mol.), 3 Thle. Chlorzink werden gut gemischt und ein bis zwei Stunden auf 210 bis 220° C. erhitzt. Die Schmelze wird in mit Salzsäure angesäuertem Sprit (ca. 8 Thln.) oder in 6 bis 8 Thln. koncentrirter Schwefelsäure bei ca. 50° C. gelöst. Aus der Lösung wird der Farbstoff durch Eingiessen in Wasser, dem man zweckmässig etwas Kochsalz zugesetzt hat, abgeschieden.

Die Operation kann auch in einer Mischung mit Glycerin ausgeführt werden.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, darin bestehend, dass man bei dem durch das Patent Nr. 48367 geschützten Verfahren das Diäthylamin ersetzt durch andere Amine, und zwar auf Fluoresceïnchlorid in der Wärme einwirken lässt: Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin, Xylidin (aus technischem Xylol), α-Metaxylidin, Pseudokumidin, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, m-Phenylendiamin, Phenylhydrazin, m-Nitranilin, Monomethylanilin, Monoäthylanilin oder p-Amidodiphenylamin.

2. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, darin bestehend, dass man bei dem durch das Patent Nr. 48367 geschützten Verfahren an Stelle von Fluoresceïnchlorid Substitutionsprodukte desselben verwendet, und zwar werden beansprucht diejenigen Farbstoffe, welche entstehen

a) aus Dichlorfluoresceïnchlorid durch Einwirkung von Dimethylanilin, Diäthylanilin, p-Toluidin, Monoäthylanilin und Phenylhydrazin;

b) aus Tetrachlorfluoresceïnchlorid durch Einwirkung von Diäthylamin, Monoäthylanilin und p-Toluidin;

c) aus Eosinchlorid (Tetrabromfluoresceïnchlorid) durch Einwirkung von Anilin und p-Toluidin.

Zu Band I, Seite 594: D. R.-P. Nr. **49060** vom 1. December 1888. — A. Leonhardt und Co. — Verfahren zur Darstellung von Metaamidophenolen.

Resorcin geht durch Einwirkung von Ammoniak bei hoher Temperatur unter Austausch eines Hydroxyls gegen den Ammoniakrest in Metaamidophenol über.

Verwendet man bei dieser Reaktion substituirte Ammoniake, wie Dimethylamin oder Diäthylamin, so entstehen die entsprechend substituirten Metaamidophenole.

Man verfährt beispielsweise wie folgt:

1. 10 kg Resorcin werden mit 6 kg Salmiak und 20 kg Ammoniak von ca. 10 Proc. etwa zwölf Stunden auf ca. 200° im Autoklaven erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Masse angesäuert und etwa unverändertes Resorcin mit Aether oder anderen geeigneten Extraktionsmitteln extrahirt. Die wässerige Flüssigkeit liefert alsdann nach dem Sättigen mit Soda und genügendem Eindampfen das gebildete m-Amidophenol in krystallisirtem Zustande.

Das m-Amidophenol krystallirt aus Wasser, in welchem es in der Hitze ziemlich leicht löslich ist, in harten, fast weissen Krystallen, welche nicht ganz scharf bei 120° C. schmelzen. Es ist schwer löslich in Benzol und Ligroïn, leicht löslich in Spiritus, Amylalkohol, Aether, bildet leicht übersättigte Lösungen und ist vollkommen luftbeständig (vergl. Ber. der deutsch. chem. Ges. Bd. 11, S. 2101 und D. R.-P. Nr. 44792).

2. 10 kg Resorcin werden mit 12 kg Salmiak, 14 kg krystallisirtem Natriumacetat und 30 Liter Wasser wie im Beispiel 1 erhitzt. Die Aufarbeitung kann in der gleichen Weise wie oben bewerkstelligt werden.

3. 55 kg Resorcin werden mit 40 kg salzsaurem Dimethylamin und 200 kg einer zehnprocentigen Dimethylaminlösung während etwa zwölf Stunden im Autoklaven auf ca. 200° C. erhitzt. Nach dem Erkalten säuert man das Reaktionsprodukt mit Salzsäure stark an, extrahirt unverändertes Resorcin mit Aether etc., übersättigt hierauf mit Soda und extrahirt mit Aether das abgeschiedene Dimethyl-m-amidophenol.

Dasselbe ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Sprit, Aether, Benzol, schwer löslich in Ligroïn. Wird durch Krystallisation aus Benzol, Ligroïn gereinigt und so in Form von prächtigen Krystallbüscheln erhalten, welche scharf bei 87° C. schmelzen. Ist gleichzeitig sauer und basisch, und löst sich in Folge dessen sowohl in Lauge als auch in verdünnter Salzsäure auf. Aus alkalischer Lösung kann es durch Kohlensäure oder Essigsäure, aus saurer Lösung durch Soda oder Natriumacetat gefällt werden (vergl. D. R.-P. Nr. 44002 und 44792).

Wendet man an Stelle von Dimethylamin entsprechende Mengen Diäthylamin an, so erhält man bei sonst gleichem Verfahren das Diäthyl-m-amidophenol.

Dasselbe wird durch fraktionirte Fällung und Destillation gereinigt; es siedet bei 275 bis 280° (uncorr.) und gleicht in Beziehung auf Löslichkeit und Verhalten gegen Säuren und Alkalien vollkommen dem Dimethyl-m-amidophenol (vergl. D. R.-P. Nr. 44002 und 44792).

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von m-Amidophenol, Dimethyl-m-amidophenol, Diäthyl-m-amidophenol durch Behandlung von Resorcin mit Ammoniak, Dimethylamin, Diäthylamin, resp. den Salzen der genannten Basen bei hoher Temperatur.

Zu Band I, Seite 595: D. R.-P. Nr. 49075 vom 29. Januar 1889. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. — Verfahren zur Darstellung von Formyl-p-amidophenoläthern.

Erhitzt man den Paraamidophenoläther mit getrocknetem ameisensauren Natron und etwas freier Ameisensäure, so erhält man die bis jetzt nicht dargestellte Formylverbindung dieses Aethers.

Dieselbe unterscheidet sich, wie wir gefunden, sehr wesentlich von der Acetylverbindung des Phenetidins, welcher unter dem Namen „Phenacetin“ als ein neues Antipyreticum und Antineuralgicum von uns zuerst in den Handel gebracht worden ist dadurch, dass ihm antipyretische Eigenschaften so gut wie gar nicht zukommen; dagegen zeigt es eine ausserordentlich grosse Einwirkung auf das Rückenmarck, hebt die Wirkungen des Strychnins auf und ist ein vorzüglich sicheres Gegengift gegen dasselbe und wird zumal bei krampfhaften Zuständen von Wichtigkeit werden.

Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen Verbindung ist folgendes:

50 kg des salzsauren p-Amidophenoläthyläthers werden mit 20 kg getrocknetem, ameisensauren Natron und etwa 5 kg Ameisensäure am Rück-

flusskühler zusammengeschmolzen. Zur Isolirung der gebildeten Formylverbindung und zur Trennung von dem nicht in Reaktion getretenen salzsauren Paraamidophenoläther kocht man die Schmelze wiederholt mit Wasser aus und erhält dann aus den vereinigten Filtraten durch Abkühlen derselben den gebildeten Formylamidophenoläthyläther in schönen, weissen, glänzenden, geschmacklosen Blättchen vom Schmelzpunkt 69°.

Er ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heissem Wasser, Aether, Alkohol etc.

An Stelle des Paraamidophenoläthyläthers lässt sich mit demselben Erfolg auch der Methyläther setzen. Diese Formylverbindung schmilzt bei 81° C.

Dieselben Formylverbindungen erhält man auch, wenn man die freien Basen mit etwa der dreifachen Menge Ameisensäure- oder Ameisensäureäther erhitzt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Formylparaamidophenolmethyl- resp. -äthyläther, darin bestehend, dass man die salzsauren Paraamidophenolmethyl- resp. -äthyläther mit trockenem, ameisensaurem Natron mit oder ohne Gegenwart von Ameisensäure, resp. mit Ameisensäureäther erhitzt.

Zu Band II, Seite 1079: D. R.-P. Nr. **49138** vom 23. November 1888; Zusatz zum Patent Nr. 44954. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. — Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung gelb- bis rothbrauner, im alkalischen Bade färbender Azofarbstoffe aus Chrysoïdin.

In dem Patent Nr. 44954 sind direkt ziehende, gelb- bis rothbraun färbende Farbstoffe beschrieben, welche durch Einwirkung von Tetrazoverbindungen auf die im Handel unter dem Namen „Chrysoïdine“ bekannten Farbstoffe erhalten werden.

Im Anspruch des Hauptpatentes ist speciell nur auf diejenigen Chrysoïdine Bezug genommen, welche durch Einwirkung der Diazoverbindungen von Anilin, Sulfanilsäure, α- und β-Naphtylaminsulfosäure auf m-Phenylendiamin entstehen.

Dieselben Resultate werden auch mit Hülfe der übrigen bekannten Chrysoïdine erhalten, und zwar sowohl mit denjenigen, welche mit den Homologen und Isomeren der oben genannten vier Diazoverbindungen und m-Phenylendiamin entstehen, als auch mit denjenigen, welche sich mit Diazoverbindungen und den dem m-Phenylendiamin homologen m-Toluylendiaminen bilden.

10 kg des aus Diazobenzolchlorid und m-Toluylendiamin entstandenen Chrysoïdins werden in Wasser gelöst und mit einer aus 9 kg Benzidinsulfat in bekannter Weise erhaltenen Tetrazodiphenylchloridlösung versetzt.

Auf Zusatz von essigsaurem Natron scheidet sich nun ein in Wasser unlöslicher, rothbrauner Niederschlag ab, welcher abfiltrirt und getrocknet, durch Eintragen in rauchende Schwefelsäure wasserlöslich gemacht wird.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gelb- bis rothbraunen, im alkalischen Bade färbenden Azofarbstoffen, darin

bestehend, dass man an Stelle der im Patent Nr. 44954 geschützten Einwirkung der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther, Diamidostilben, p-Phenylendiamin und deren Sulfosäuren auf die dort speciell genannten Chrysoïdine hier die Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther und Diamidostilbendisulfosäure auf die folgenden Chrysoïdine einwirken lässt.

Chrysoïdin aus:

Toluidin + m-Phenylendiamin,
Xylidin + m-Phenylendiamin,
Kumidin + m-Phenylendiamin,
Toluidinsulfosäure + m-Phenylendiamin,
Xylidinsulfosäure + m-Phenylendiamin,
Kumidinsulfosäure + m-Phenylendiamin,
Amidophenoläther + m-Phenylendiamin,
α-Naphtylamin + m-Phenylendiamin,
β-Naphtylamin + m-Phenylendiamin,
Anilin + m-Toluylendiamin,
Toluidin + m-Toluylendiamin,
Xylidin + m-Toluylendiamin,
Kumidin + m-Toluylendiamin,
Sulfanilsäure + m-Toluylendiamin,
Toluidinsulfosäure + m-Toluylendiamin,
Xylidinsulfosäure + m-Toluylendiamin,
Kumidinsulfosäure + m-Toluylendiamin,
Amidophenoläther + m-Toluylendiamin,
α-Naphtylamin + m-Toluylendiamin,
β-Naphtylamin + m-Toluylendiamin,
α-Naphtylaminsulfosäure + m-Toluylendiamin,
β-Naphtylaminsulfosäure + m-Toluylendiamin.

Zu Band II, Seite 1079: D. R.-P. Nr. 49139 vom 6. December 1888; 2. Zusatz zum Patent Nr. 44954. — **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer und Co.** — **Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gelb- bis braunrothen, in alkalischem Bade färbenden Azofarbstoffen aus Chrysoïdin.**

In dem D. R.-P. Nr. 44954 und dessen Zusatzpatent Nr. 49138 sind gelb- bis rothbraune, direkt ziehende Azofarbstoffe beschrieben, welche durch Kombination von Tetrazoverbindungen der Paradiamine mit den im Handel unter dem Namen „Chrysoïdin“ bekannten Farbstoffen entstehen.

Die Tetrazoverbindungen lassen sich auch mit einem Molekül Chrysoïdin zu sogenannten Zwischenprodukten vereinigen, welche durch die eine noch freie Diazogruppe befähigt sind, sich mit 1 Mol. eines Amins, Phenols, deren Sulfo- oder Karbonsäuren zu direkt ziehenden Farbstoffen zu verbinden. Dieses Verfahren, mit dessen Hülfe die verschiedensten Nüancen von Gelbbraun bis Rothbraun und Violett erzielt werden, kann jedoch vortheilhafter in der Weise umgeändert werden, dass man zunächst die Amine, Phenole, deren Sulfo- und Karbonsäuren mit den Tetrazoverbindungen zu Zwischenprodukten vereinigt und dieselben dann auf ein Molekül der im Handel

unter dem Namen „Chrysoïdine" bekannten Farbstoffe einwirken lässt. Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen, gelb- bis rothbraunen und violetten, direkt färbenden Azofarbstoffen ist im Allgemeinen folgendes:

Die mit den Tetrazoverbindungen und einem Molekül eines Amins, Phenols, deren Sulfo- oder Karbonsäuren gebildeten Zwischenprodukte werden mit einem Ueberschuss einer wässerigen Lösung eines Chrysoïdins versetzt und das durch Soda alkalisch gemachte Gemisch aufgekocht.

Zur Entfernung des nicht in Reaktion getretenen Chrysoïdins wird angesäuert und die abgeschiedene Farbstoffsäure entweder abfiltrirt, dann in Alkali aufgelöst, ausgesalzen etc. oder nach dem Abfiltriren und Trocknen mit einer entsprechenden Menge Alkali vermengt.

Diejenigen Farbstoffe, welche sich von Zwischenprodukten herleiten, die keine Sulfo- oder Karboxylgruppe und als zweiten Komponenten kein Chrysoïdin, welches eine Sulfogruppe besitzt, enthalten, sind in Wasser unlöslich und können durch Sulfuriren auf bekannte Weise wasserlöslich gemacht werden.

Folgende Beispiele zeigen die genaue Darstellungsweise der neuen Azofarbstoffe.

Ia) Farbstoff aus Benzidin + 1 Mol. α-Naphtolmonosulfosäure + 1 Mol. Chrysoïdin. Eine auf bekannte Weise erhaltene Tetrazodiphenylchloridlösung von 10 kg Nitritgehalt wird in eine schwach essigsauer gehaltene Lösung von 16 kg α-Naphtolmonosulfosäure eingetragen, das nach kurzer Zeit gebildete Zwischenprodukt zu einer Lösung von 40 kg Chrysoïdinpaste (50 Proc.), in 100 Liter Wasser gelöst, gegeben und das Gemisch nach Zusatz von Soda bis zur alkalischen Reaktion, aufgekocht.

Um den gebildeten Farbstoff von dem überschüssigen, nicht in Reaktion getretenen, durch das Kochen mit Soda ausgefällten Chrysoïdin zu trennen, wird filtrirt und der neue Farbstoff durch Aussalzen auf bekannte Weise isolirt. In diesem Beispiel kann zur Erzielung ähnlicher Farbstoffe die α-Naphtolmonosulfosäure durch eines der unten aufgeführten Phenole ersetzt werden. Leichter lösliche Farbstoffe werden erhalten, wenn in obigem Beispiel ein eine Sulfogruppe enthaltendes Chrysoïdin zur Verwendung gelangt.

In diesem Falle verfährt man zur Darstellung der Farbstoffe in folgender Weise:

I b) Das oben beschriebene Zwischenprodukt von Benzidin und α-Naphtolmonosulfosäure wird in eine durch Soda alkalisch gehaltene Lösung von 25 kg Chrysoïdin eingetragen, aufgekocht und der in Lösung gegangene Farbstoff nach Filtration auf bekannte Weise durch Aussalzen erhalten.

Das Benzidin kann durch eine äquivalente Menge Tolidin oder Diamidodiphenoläther ersetzt werden.

Man gelangt so zu folgenden Farbstoffen:

	Benzidin + 1 Mol. Chrysoïdin	Tolidin + 1 Mol. Chrysoïdin	Diamidodiphenoläther + 1 Mol. Chrysoïdin
1 Mol. Salicylsäure	gelbbraun	gelbbraun	braun
1 „ α-Naphtolmonosulfosäure . .	braun	braun	braunviolett
1 „ β-Naphtolmonosulfosäure . .	„	„	„
1 „ α-Naphtoldisulfosäure	braunroth	„	violett
1 „ β-Naphtoldisulfosäure	„	„	„

II. Farbstoff aus Tolidin + 1 Mol. α-Naphthionsäure + 1 Mol. Chrysoïdin. Eine 10 kg Nitritgehalt entsprechende Lösung von Tetrazoditolylchlorid wird in eine essigsaure Lösung von 16 kg α-Naphthionsäure eingetragen, und das nach einigem Stehen gebildete Zwischenprodukt zu einer Lösung von 40 kg 50procentiger Chrysoïdinpaste, in 100 Liter Wasser gelöst, gegeben, mit Soda alkalisch gemacht und aufgekocht.

Der so erhaltene lösliche Farbstoff wird heiss filtrirt; er scheidet sich beim Erkalten in glänzenden Kryställchen ab.

In diesem Beispiel können in der verschiedensten Weise zur Erzielung gleicher Nüancen die einzelnen Komponenten ersetzt werden, für Tolidin: Benzidin, Dianisidin und für α-Naphthionsäure die unten aufgeführten Amidosäuren.

Leichter lösliche Produkte werden erhalten, wenn ein eine Sulfogruppe enthaltendes Chrysoïdin in obigem Beispiel zur Verwendung gelangt. In diesem Falle ist das Verfahren wie im Beispiel I b). Das gebildete Zwischenprodukt wird in eine alkalische Lösung des Chrysoïdins eingetragen und nach dem Aufkochen, Filtriren etc. auf bekannte Weise durch Aussalzen isolirt.

Man gelangt so zu folgenden Farbstoffen:

	Benzidin + 1 Mol. Chrysoïdin	Tolidin + 1 Mol. Chrysoïdin	Diamidodiphenoläther + 1 Mol. Chrysoïdin
1 Mol. Sulfanilsäure	gelbbraun	gelbbraun	braun
1 „ α-Naphthionsäure	gelbroth	roth	„
1 „ β-Naphthionsäure	„	„	„
1 „ α-Naphtylamindisulfosäure .	„	„	braunroth
1 „ β-Naphtylamindisulfosäure .	„	„	„

Unlösliche Farbstoffe werden erhalten, wenn bei Verwendung der oben angeführten Tetrazoverbindungen dieselben zur Darstellung von Zwischenprodukten auf keine Sulfo- oder Karboxylgruppe enthaltende Amine und Phenole einwirken und dann zur Bildung des Farbstoffs mit einem keine Sulfogruppe enthaltenden Chrysoïdin kombinirt werden. Diese in Wasser unlöslichen Produkte können auf bekannte Weise durch Sulfuriren wasserlöslich gemacht werden.

Schwer lösliche Farbstoffe dagegen erhält man, wenn auf die oben genannten Zwischenprodukte Sulfogruppen enthaltende Chrysoïdine zur Verwendung gelangen.

III. Farbstoff aus (Dianisidin + 1 Mol. Naphtylamin + 1 Mol. Chrysoïdin) sulfurirt. In eine 10 kg Nitritgehalt entsprechende Lösung von Diamidodiphenoläther wird eine salzsaure Lösung von 10 kg α-Naphtylamin eingetragen, das Gemisch zur schnelleren Bildung des Zwischenproduktes durch Hinzugeben von essigsaurem Natron essigsauer gemacht und nach einstündigem Stehen in eine Lösung von 40 kg 50 procentiger Chrysoïdinpaste in 100 Liter Wasser gegeben. Es wird alkalisch gemacht und aufgekocht. Durch Ansäuern und Abfiltriren erhält man den spritlöslichen Farbstoff, der nach sorgfältigem Trocknen auf bekannte Weise durch Sulfuriren wasserlöslich gemacht wird.

In diesem Beispiel kann der Diamidodiphenoläther durch Benzidin, Tolidin, das α-Naphtylamin durch eines der unten aufgeführten Amine und Phenole ersetzt werden.

Man erhält so folgende sulfurirte Farbstoffe:

	Benzidin + 1 Mol. Chrysoïdin	Tolidin + 1 Mol. Chrysoïdin	Dianisidin + 1 Mol. Chrysoïdin
1 Mol. α-Naphtylamin	rothbraun	rothbraun	braun
1 „ β-Naphtylamin	„	„	„
1 „ Phenol	gelbbraun	gelbbraun	gelbbraun
1 „ α-Naphtol	braun	braun	braunviolett
1 „ β-Naphtol	„	„	„

Leicht lösliche, gelbbraune bis rothbraune und violette Farbstoffe werden erhalten, wenn an Stelle der bis jetzt verwendeten Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Dianisidin Sulfosäuren von Paradiaminen angewendet werden.

In diesem Falle führen auch diejenigen Zwischenprodukte, welche mit Aminen und Phenolen, die keine Sulfo- oder Karboxylgruppe enthalten, erhalten werden, direkt zu löslichen Produkten.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffe ist dasselbe, wie in den obigen Beispielen ausführlich beschrieben ist.

IV. Farbstoff aus Benzidindisulfosäure + 1 Mol. α-Naphtylamin + 1 Mol. Chrysoïdin. Zu der 10 kg Nitritgehalt entsprechenden Tetrazoverbindung von Benzidindisulfosäure werden 10 kg einer salzsauren

Lösung von α-Naphtylamin gegeben, das Gemisch durch essigsaures Natron essigsauer gemacht und das gebildete Zwischenprodukt in eine Lösung von 40 kg 50procentiger Chrysoïdinpaste in 100 Liter Wasser eingetragen.

Es wird, nachdem mit Soda alkalisch gemacht worden ist, aufgekocht und der in Lösung gegangene Farbstoff nach Filtration durch Aussalzen erhalten.

Zur Erzielung desselben Effekts kann in diesem Beispiel die Tetrazoverbindung durch die von Benzidinsulfondisulfosäure, Diamidostilbendisulfosäure, das α-Naphtylamin durch eines der unten aufgeführten Amine, Phenole, deren Sulfo- und Karbonsäuren ersetzt werden.

Man erhält so folgende Resultate:

	Benzidindisulfosäure + 1 Mol. Chrysoïdin	Benzidinsulfondisulfosäure + 1 Mol. Chrysoïdin	Diamidostilbendisulfosäure + 1 Mol. Chrysoïdin
1 Mol. Sulfanilsäure	gelbbraun	braunroth	gelbroth
1 „ α-Naphtylamin	violett	braun	violett
1 „ β-Naphtylamin	rothbraun	„	rothbraun
1 „ α-Naphthionsäure	roth	rothbraun	blauroth
1 „ β-Naphthionsäure	„	„	gelbroth
1 „ α-Naphtylamindisulfosäure .	gelbbraun	braun	braun
1 „ β-Naphtylamindisulfosäure .	roth	„	roth
1 „ Phenol	gelbroth	gelbroth	gelbroth
1 „ Salicylsäure	„	„	„
1 „ α-Naphtol	violett	violett	rothviolett
1 „ β-Naphtol	„	„	violett
1 „ α-Naphtolmonosulfosäure . .	rothviolett	„	rothviolett
1 „ β-Naphtolmonosulfosäure . .	„	„	„
1 „ α-Naphtoldisulfosäure	rothbraun	rothbraun	„
1 „ β-Naphtoldisulfosäure	braunroth	„	„

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gelb- bis rothbraunen, im alkalischen Bade färbenden Azofarbstoffen aus Chrysoïdin, darin bestehend, dass man an Stelle der im D. R.-P. Nr. 44 954 und dessen Zusatzpatent Nr. 49 138 angegebenen Einwirkung der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Benzidinsulfon, Tolidin, Tolidinsulfon, Diamidodiphenoläther, Diamidostilben, Paraphenylendiamin und deren Sulfosäuren auf 2 Mol. der im Handel unter dem Namen Chrysoïdine bekannten Farbstoffe, hier

1. die Tetrazoverbindungen der oben genannten Diamine mit 1 Mol. eines Amins, Phenols, deren Sulfo- oder Karbonsäuren als

m-Phenylendiamin,	Phenol,
Sulfanilsäure,	Salicylsäure,
α-Naphtylamin,	α-Naphtol,
β-Naphtylamin,	β-Naphtol,
α-Naphtylaminmonosulfosäure,	α-Naphtolmonosulfosäure,
β-Naphtylaminmonosulfosäure,	β-Naphtolmonosulfosäure,
α-Naphtylamindisulfosäure,	α-Naphtoldisulfosäure,
β-Naphtylamindisulfosäure,	β-Naphtoldisulfosäure,

zu Zwischenprodukten vereinigt und dieselben auf ein Molekül der im Handel unter dem Namen „Chrysoïdine" bekannten Farbstoffe einwirken lässt, wobei jedoch das vorliegende Verfahren, so weit es die der D. R.-P. Nr. 39096, 40954, 41095, 43493 und 40575 betrifft, nur unter Licenz dieser Patente ausgeführt werden soll.

2. Verfahren zur Ueberführung der im Anspruch 1 erwähnten, spritlöslichen Farbstoffe in wasserlösliche mit Hülfe einer der bekannten Sulfurirungsmethoden.

Zu Band I, Seite 679 und Band II, Seite 577: D. R.-P. Nr. 49149 vom 24. April 1889. — Badische Anilin- und Sodafabrik. — Verfahren zur Darstellung Beizen färbender Oxyketonfarbstoffe.

Die Farbstoffe, welche den Gegenstand der Erfindung bilden, sind Sauerstoffderivate des Aceto- oder Benzophenons, bezw. deren Homologe und deren Substitutionsprodukte.

Wesentlich für das Färbevermögen dieser Oxyketonfarbstoffe ist das Vorhandensein von mindestens zwei benachbarten Hydroxylen in ihrem aromatischen Rest.

Sauerstoffderivate der genannten Ketone sind bereits bekannt. Diese bekannten Verbindungen enthalten aber in ihrem aromatischen Rest mit wenigen Ausnahmen (Gallacetophenon, Journ. Chem. Bd. 23, S. 147 und 538; Benzobrenzkatechin, Ann. Chem. Bd. 210, S. 262; Anhydropyrogallolketon, Ann. Chem. Bd. 209, S. 270) keine benachbarten Hydroxyle und sind nicht als Farbstoff beschrieben.

Die neuen Oxyketonderivate werden nach zwei Methoden erhalten:

1. Durch Kondensation von fetten oder aromatischen Karbonsäuren, bezw. deren Substitutionsprodukten mit Pyrogallol.

2. Durch Kondensation von Gallussäure oder Pyrogallolkarbonsäure mit anderweitigen Phenolen.

Als Kondensationsmittel werden zweckmässig Schwefelsäure oder Chlorzink, auch Zinntetrachlorid angewandt.

I. Trioxybenzophenon (aus Benzoësäure und Pyrogallol). 50 kg Pyrogallol werden mit 50 kg Benzoësäure bei 145° verschmolzen und unter stetigem Rühren nach und nach 150 kg Chlorzink eingetragen. Nach etwa drei Stunden ist die Farbstoffbildung beendet. Man erkennt das Ende der Reaktion daran, dass die Lösung der Schmelze in heissem Wasser beim Erkalten keine Blättchen von Benzoësäure, sondern feine, hellgelbe Nadeln ausscheidet. Die Schmelze wird alsdann in 3000 Liter kochendem Wasser gelöst, zweckmässig unter Zusatz von Thierkohle zwei Stunden lang gekocht und filtrirt. Aus der Lösung scheidet sich der Farbstoff in Form hellgelber

Nadeln aus. Die Krystalle enthalten ein Molekül Krystallwasser und schmelzen bei 137 bis 138°. Die zugehörige Acetylverbindung bildet weisse Tafeln, die bei 119° C. schmelzen.

Der Farbstoff löst sich schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser und ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig.

Seine Lösungen in Alkalien oder in koncentrirter Schwefelsäure sind intensiv gelb gefärbt. In überschüssiger Natron- oder Kalilauge gelöst, zieht er begierig Sauerstoff aus der Luft an unter Bildung eines grünen Oxydationsprodukts.

Auf mit Thonerde gebeizter Baumwolle färbt der Farbstoff goldgelbe Töne, bei Gegenwart von Kalksalzen spielt die Färbung mehr ins Orange. Der Chromlack ist braungelb, der Eisenlack dunkeloliv.

Der schönste gelbe Farblack wurde seither durch Aufdruck mit einer Mischung von essigsaurer Thonerde und Zinnsalz oder citronensaurem Zinn erhalten.

Diese gelben Färbungen stehen in Bezug auf Echtheit gegen Licht, Luft, Säure, Alkali und Seife denen des Alizarinroths nicht nach. Durch ihre Auffindung wird eine seither sehr empfundene Lücke in der Skala der Alizarinfarben ausgefüllt.

Die nachstehend beschriebenen Farbstoffe werden in völlig gleicher Weise aus ihren Komponenten erhalten.

II. Trioxymonochlorbenzophenon (aus Pyrogallol und Parachlorbenzoësäure). Feine Nädelchen vom Schmelzpunkt 154 bis 155°. Färbt wie I.

III. Tetraoxybenzophenon (aus Pyrogallol und Salicylsäure) bildet grünlichgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 102°; er liefert einen röthlicheren Thonerdelack als I.

IV. Tetraoxybenzophenon (aus Pyrogallol und Metaoxybenzoësäure) bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 133° und färbt wie I.

V. Tetraoxybenzophenon (aus Pyrogallol und Paraoxybenzoësäure). Gelbliche Nadeln, welche bei 200° C. noch nicht schmelzen. Färbt wie I.

VI. Tetraoxyphenyltolylketon (aus Pyrogallol und Metakresotinsäure). Lange, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 118 bis 120°. Färbt wie III.

VII. Pentaoxybenzophenon (aus Pyrogallol und β-Resorcylsäure). Gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 168 bis 170°. Färbt wie I.

VIII. Pentaoxybenzophenon (aus Gallussäure und Resorcin). Bräunliche Nadeln; Schmelzpunkt über 200° C. Färbt grünlichgelb.

IX. Hexaoxybenzophenon (aus Pyrogallol und Gallussäure). Lange, seidenglänzende, schwach gelblich gefärbte Nadeln, die bei 270° noch nicht schmelzen. Färbt auf Thonerdebeizen ein grünlicheres Gelb als I. Eine mit Natronlauge versetzte wässerige Lösung des Farbstoffs zieht begierig Sauerstoff aus der Luft an und färbt sich dabei dunkelbraun, während sie anfänglich rein gelb gefärbt war.

X. Hexaoxybenzophenon (aus Pyrogallol und Pyrogallolkarbonsäure). Lange, gelbe Nadeln, die bei 238° C. schmelzen. Färbt ähnlich wie IX. Die Lösung des Farbstoffs in wässeriger, überschüssiger

Natronlauge verändert sich nicht an der Luft, sondern behält ihre reine gelbe Farbe bei.

XI. Trioxyäthylphenylketon (aus Pyrogallol und Propionsäure) krystallisirt in gelblichen Nadeln, welche nach dem Trocknen bei 75° C. den Schmelzpunkt 127° C. zeigen, während die lufttrockene Substanz bei 80° anfängt, Wasser zu verlieren und dann bei ca. 120° schmilzt.

Dieser, sowie die übrigen aus Pyrogallol und fetten Karbonsäuren erhaltenen Farbstoffe geben auf Thonerdebeizen weit grünere Nüancen und sind bedeutend weniger farbkräftig als die entsprechenden Verbindungen aromatischer Karbonsäuren.

XII. Trioxypropylphenylketon (aus Pyrogallol und Normalbuttersäure) krystallisirt in gelblichen Nadeln, die nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 100° C. zeigen, während die lufttrockene Substanz bei 70° anfängt, Wasser zu verlieren und bei 76 bis 80° völlig schmilzt. Färbt wie XI.

XIII. Trioxybutylphenylketon (aus Pyrogallol und Valeriansäure) krystallisirt in schwach gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 108° C. Färbt wie XI.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Oxyketonfarbstoffen (Sauerstoffderivaten des Aceto- oder Benzophenons bezw. deren Homologen und Substitutionsprodukten), darin bestehend, dass entweder Pyrogallol mit Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Benzoësäure, Parachlorbenzoësäure, Salicylsäure, Metaoxybenzoësäure, Paraoxybenzoësäure, Metakresotinsäure, β-Resorcylsäure, Gallussäure und Pyrogallolkarbonsäure oder Resorcin mit Gallussäure zu gleichen Molekülen unter Anwendung von Kondensationsmitteln (Chlorzink, Schwefelsäure, Tetrachlorzinn) durch Erhitzen kondensirt werden.

Zu Band II, Seite 341: D. R.-P. Nr. 49174 vom 24. Februar 1889. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. — Verfahren thierische Faser mit substantiven Baumwollfarbstoffen echt zu färben.

Die im Handel befindlichen substantiven Baumwoll-Azofarbstoffe, welche sich von Paradiaminen ableiten, haben bisher für die Färberei animalischer Fasern, speciell der Wolle noch wenig Bedeutung erlangt, weil sie auf derselben bis jetzt noch nicht genügend fest fixirt werden konnten.

Bei dem neuen Färbeverfahren wird dieser Uebelstand vermieden und diese Gruppe von Farbstoffen in jeder Hinsicht echt aufgefärbt.

Werden nämlich die auf Wolle oder Seide nach dem üblichen Färbeverfahren, d. h. im sauren Bade oder mit Kochsalz fixirten, substantiven Baumwollfarbstoffe mit einer dem Farbstoff entsprechenden Menge eines Zinksalzes gekocht, so wird das Zink von dem Farbstoff unter Bildung eines äusserst beständigen, festen Lackes aufgenommen.

Die Nüance der Farbstoffe geht bei dieser Operation nicht verloren, und es widersteht jetzt die so behandelte gefärbte animalische Faser der Walke und kann mit kochendem Wasser behandelt werden, ohne nur im geringsten abzufärben (zu „bluten“).

Patentanspruch: Verfahren zum Echtfärben thierischer Faser mit substantiven Baumwoll-Azofarbstoffen, welche sich von Paradiaminen ab-

leiten, darin bestehend, dass die nach dem üblichen Verfahren mit solchen Farbstoffen gefärbte thierische Faser mit einem oder mehreren verschiedenen Zinksalzen gekocht wird.

Zu Band II, Seite 308: D. R.-P. Nr. **49191** vom 8. März 1889. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. — Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen Derivaten der o-Diamine.

Leitet man in geschmolzenes o-Phenylendiamin bei etwa 140° trockene, schweflige Säure ein, oder lässt man bei 160 bis 200° Natriumbisulfit oder eine wässerige Lösung von schwefliger Säure auf o-Phenylendiamin einwirken, so erhält man aus dem Reaktionsprodukt mit Wasserdämpfen einen schwefelhaltigen Körper[1]), welchem nach der Analyse folgende Zusammensetzung zukommt: $C_6H_4N_2S$.

Zwischen der schwefligen Säure und dem o-Diamin hat mithin folgende Reaktion stattgefunden:

$$C_6H_4(NH_2)_2 + SO_2 = C_6H_4N_2S + 2H_2O.$$

Diese Umsetzung verläuft, wie wir bisher gefunden, am besten bei folgenden Reaktionsbedingungen: 1 Mol. o-Phenylendiamin wird mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Natriumbisulfit im Autoklaven auf 160 bis 200° während drei bis vier Stunden erhitzt.

Das erhaltene Reaktionsprodukt wird mit Salzsäure übersättigt und mit Wasserdämpfen behandelt: Es geht hierbei ein farbloses Oel über, welches zu weissen Krystallen erstarrt. Dasselbe stellt das oben erwähnte schwefelhaltige Derivat dar; es schmilzt bei 42 bis 44°, siedet (uncorr.) bei 206°, besitzt einen angenehmen, aromatischen Geruch und ist so gut wie unlöslich in Wasser, sehr leicht dagegen in ätherischen Lösungsmitteln löslich.

Es besitzt schwach basische Eigenschaften und wird durch Reduktionsmittel in o-Phenylendiamin und Schwefelwasserstoff zerlegt. Seine Konstitution kann durch folgende beiden Formeln ausgedrückt werden:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\rangle S \quad \text{oder} \quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\right\rangle S.$$

Wendet man im obigen Beispiel für das o-Phenylendiamin dessen Homologes o-Toluylendiamin von der Stellung (1, 3, 4 CH_3[1]) an, so erhält man einen farblosen, krystallisirten Körper von der Zusammensetzung $C_7H_6N_2S$. Derselbe besitzt im Allgemeinen die gleichen Eigenschaften wie das entsprechende schwefelhaltige Derivat aus o-Phenylendiamin. Es schmilzt bei 30 bis 33°, siedet bei 333°, besitzt einen angenehmen, aromatischen Geruch, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in ätherischen Lösungmitteln und hat nur schwach basische Eigenschaften.

Seine Konstitution kann durch eine der folgenden Formeln ausgedrückt werden

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CH_3\\ [3]N\\ [4]N\end{matrix}\right\rangle S \qquad C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CH_3\\ [3]N\\ | \\ [4]N\end{matrix}\right\rangle S.$$

---

[1]) O. Hinsberg (Ber. 1889, **22**, 2899) bezeichnet denselben als Piazthiol.

Bei Versuchen, welche mit diesen Körpern angestellt worden sind, hat sich ergeben, dass dieselben gute Mittel gegen Hautkrankheiten vorstellen und sollen dieselben deshalb zu pharmaceutischen Zwecken Verwendung finden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger Derivate der o-Diamine, darin bestehend, dass man auf die aromatischen o-Diamine, wie Phenylendiamin und Toluylendiamin schweflige Säure oder Natriumbisulfit mit oder ohne Anwendung eines Lösungsmittels bei Temperaturen von 100 bis 250° einwirken lässt.

Zu Band II, Seite 288: D. R.-P. Nr. 49363[1]) vom 7. August 1887. — Leipziger Anilinfabrik, Beyer und Kegel. — Verfahren zur Darstellung der Disulfo-, bezw. Dikarbonsäuren der Diamidoazobenzidine und Diamidoazotolylene.

Arbeitet man nach D. R.-P. Nr. 32958, 39096, resp. 40954, so erhält man niemals die Körper von der Type:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} C_6H_4N{=}NC_6H_3(HSO_3)NH_2 \\ | \\ C_6H_4N{=}NC_6H_3(HSO_3)NH_2 \end{array},$$

sondern immer nur die Zwischenverbindung:

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} C_6H_4N{=}NC_6H_3(HSO_3)NH_2 \\ | \\ C_6H_4N{=}NCl \end{array},$$

während das zweite Molekül Sulfo- (bezw. Karbon-)säure des Anilins und Homologen durchaus nicht in wässeriger Lösung kuppelt, wie dies jeder Versuch beweist.

Man kann mit Essigsäure, neutral oder alkalisch — mit Ammoniak oder anderen Alkalien —, arbeiten, auch mit der Abwechselung, dass man zunächst in essigsaurem Ansatze das erste Molekül Sulfo- (resp. Karbon-)säure des Anilins und Homologen kuppelt, und danach den Ansatz mit Ammoniak alkalisch macht, immer bleibt dasselbe Resultat: — auch nach tagelangem Stehenlassen ist nur die Zwischenverbindung (oben II) entstanden, die unlöslich in Wasser ist und von dem in Lösung gebliebenen zweiten Molekül Sulfo- (resp. Karbon-)säure des Anilins und Homologen also abfiltrirt werden muss, um den Körper trocken zu gewinnen.

Da nun diese Zwischenverbindung nicht löslich in Wasser ist, eignet sie sich nicht als Farbstoff; dagegen zersetzt sich dieselbe beim Kochen mit Wasser und Alkalien unter Entbindung von Stickstoff aus der freien Diazogruppe in einen Körper der Type:

$$\text{III.}\quad \begin{array}{l} C_6H_4N{=}NC_6H_3(HSO_3)NH_2 \\ | \\ C_6H_4(HO) \end{array},$$

welcher sich in Alkalien löst und schwach gelb färbt.

Nachdem wir dies klar gestellt hatten, wurde versucht, die in Wasser nicht stattfindende Kuppelung des zweiten Moleküls Sulfo- (resp. Karbon-) säure des Anilins und Homologen in spirituöser Lösung zu vollziehen, und gab dieses ein besseres Resultat, insofern sich wenigstens ein Theil der Verbindung laut oben I. bildete.

---

[1]) Text der Patentschrift und des Patentanspruchs nach der Patentanmeldung P 3397.

Den richtigen und bislang allein zum Ziele führenden Weg aber fanden wir, indem wir auch die erste Kuppelung, d. h. Tetrazodiphenyl (u. dergl.), mit 1 Mol. einer Sulfo-, resp. Karbonsäure des Anilins und Homologen in spirituösem Ansatze vollzogen, bei welcher Arbeitsweise sich ein technisch in jeder Beziehung befriedigendes Resultat ergab.

Da nun die Körper von der Type oben II. und III., welche beim Arbeiten nach dem durch D. R.-P. Nr. 32958, 39096 und 40954 geschützten Verfahren entstehen, ganz andere chemische Individuen sind als diejenigen, die wir beim Arbeiten in Spiritus gewinnen, und welche in der obigen Type I repräsentirt sind, da dies auch in den Eigenschaften dieser Körper in die Erscheinung tritt, indem

1. unser Körper ein wasserlösliches, Baumwolle prachtvoll — pikrinsäuretönig — hochgelb färbendes Produkt repräsentirt, während der nach oben angezogenen Patenten erhaltene Körper in Wasser unlöslich ist und sich erst durch Zersetzung in einen schwach und unrein färbenden Körper beim Kochen verwandelt,

2. der Körper, welcher beim Arbeiten nach oben angeführten Patenten entsteht, sich sofort mit einem zweiten Molekül, z. B. Naphthionsäure, kuppeln lässt (nie aber mit einem zweiten Molekül einer Sulfo- oder Karbonsäure des Anilins und seinen Homologen) und dann einen wohl charakterisirten Orangefarbstoff giebt, so ist nicht nur unser Verfahren für den in Rede stehenden Zweck neu, sondern wir erzielen auch thatsächlich neue Produkte.

Beispiel 1: Monosulfosäure des Monoamidoazobenzidins:

$$\begin{array}{l} C_6H_4{-}N_2{-}Cl \\ | \\ C_6H_4{-}N_2{-}C_6H_3\begin{cases}{-}NH_2\\{-}SO_3H\end{cases} \end{array}$$

10 kg Benzidinbase werden in 250 Liter Spiritus gelöst, filtrirt und von aussen auf ca. 5° gekühlt. Danach werden 25 kg 31 procentige Salzsäure zugeführt und abermals auf ca. 5° gekühlt. Der entstandene grauweisse, homogene Brei salzsauren Benzidins wird durch Zusatz einer koncentrirten Lösung von 6 kg Nitrit, 96 Proc., diazotirt. Nach halbstündigem Stehen ist die Diazotirung vollendet, wobei sich das Tetrazodiphenyl abscheidet. Dasselbe kann abfiltrirt und danach mit Spiritus nachgewaschen und so ein absolut neutrales, salzsaures Tetrazodiphenyl erhalten werden. Von Neuem in Spiritus aufgerührt, können alle bekannten Reaktionen damit ausgeführt werden mit dem technischen Effekt grösserer Reinheit der Endprodukte.

Zur Darstellung obiger Sulfosäure werden 10 kg 70 procentige Metasulfanilsäure und 25 kg essigsaures Natron zu ca. 50 Liter gelöst und die Lösung mit dem oben erhaltenen Tetrazodiphenyl direkt erhalten oder abfiltrirt und wieder in Sprit aufgerührt, zusammengebracht.

Unter lebhafter Reaktion entstehen Monosulfosäuren in Form gelblichrother Blättchen. Nach halbstündigem Stehen wird abfiltrirt und in 250 Liter Wasser suspendirt, mit 25 kg Salzsäure und einer Lösung von 3 kg Nitrit versetzt. Nach zwölfstündigem Stehen filtrirt man die Tetrazoverbindung ab und lässt selbige langsam in eine Lösung von 10 kg Resorcin, 40 kg Soda einlaufen. Nach zwölfstündigem Stehen wird der gebildete Farbstoff abfiltrirt und getrocknet.

Derselbe färbt Baumwolle im alkalischen Bade lebhaft roth und zeichnet sich vor dem nicht sulfurirten Produkt durch leichtere Löslichkeit und blauere Nüance aus.

Beispiel 2. Monosulfosäure des Diamidoazobenzidins:

$$\begin{array}{l} C_6H_4-N_2-C_6H_4-NH_2 \\ | \\ C_6H_4-N_2-C_6H_3\left\{\begin{array}{l}-NH_2 \\ -SO_3H\end{array}\right. \end{array}.$$

Die nach Beispiel 1 erhaltene Monosulfosäure, direkt oder abfiltrirt und von Neuem in Sprit suspendirt, wird mit einem Ueberschuss Blauöl, in 25 Liter Sprit gelöst, versetzt. Zu dieser Mischung lässt man langsam eine Lösung von 30 kg Soda, zu 100 Liter gelöst, zufliessen. Die Temperatur steigt allmählich auf 30 bis 40° und nach circa einer Stunde ist die Reaktion vollendet. Man lässt circa sechs Stunden bei circa 50° stehen. Danach wird abfiltrirt, mit verdünnter Kochsalzlösung gefällt. Man erhält einen schwer löslichen, gelben Farbstoff, der Baumwolle im alkalischen Bade gelb färbt.

Mit Resorcin erhält man nach Beispiel 1 einen ähnlichen, Baumwolle im alkalischen Bade blauroth anfärbenden Farbstoff.

Beispiel 3. Die Disulfosäure des Diamidoazobenzidins:

$$\begin{array}{l} C_6H_4-N_2-C_6H_3\left\{\begin{array}{l}SO_3H \\ -NH_2\end{array}\right. \\ | \\ C_6H_4-N_2-C_6H_3\left\{\begin{array}{l}-NH_2 \\ -SO_3H\end{array}\right. \end{array}.$$

a) 10 kg Benzidin werden nach Beispiel 1 diazotirt und mit einer Lösung von 20 kg 70 procentiger Metasulfanilsäure versetzt. Danach lässt man langsam eine Lösung von 40 kg Soda zufliessen. Die Mischung bleibt circa sechs Stunden bei 50° stehen. Nachherige Verarbeitung wie Beispiel 2.

b) Wird in Beispiel 2 das Blauöl durch Metasulfanilsäure ersetzt, so entsteht derselbe gelbe Niederschlag wie oben. Derselbe ist wasserlöslich und färbt Baumwolle neutral und alkalisch grüngelb.

Die Mono- und Disulfosäure des Diamidoazobenzidins lassen sich in Anwendung von 35 kg Salzsäure, 6 kg Nitrit diazotiren und durch Vermischen von einer Lösung von 10 kg Resorcin und 40 kg Soda in Baumwolle im alkalischen Bade lebhaft roth färbende Farbstoffe umwandeln.

Beispiel 4. Wird in den Beispielen 1 bis 3 die Metasulfosäure durch die äquivalente Menge Meta- oder Orthoamidobenzoësäure ersetzt, so entstehen ähnliche, im Allgemeinen etwas schwer löslichere Farbstoffe.

Dieselben lassen sich unter Anwendung von 35 kg Salzsäure und 3 resp. 6 kg Nitrit diazotiren und mit Phenolen und Aminen, sowie deren Sulfosäuren, z. B. 10 kg Resorcin, 40 kg Soda, zu Baumwolle im alkalischen Bade roth färbenden Farbstoffen vereinigen.

Auch die Parakarbon- und Sulfosäure des Anilins, sowie die Metasulfosäure des Ortho- und Paratoluidins lassen sich auf unsere Weise mit Tetrazodiphenyl vereinigen.

Beispiel 5. 10 kg Benzidin werden, wie in Beispiel 1 angegeben, in 250 Liter Sprit diazotirt, mit einer koncentrirten, wässerigen Lösung von 7,5 kg salzsaurer Paraamidobenzoësäure versetzt und danach 30 kg essigsaures Natron, in 50 bis 60 kg Wasser gelöst, zugefügt. Nach halbstündigem Stehen ist die Ausscheidung des Zwischenproduktes — aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. Paraamidobenzoësäure gebildet — erfolgt. Bei 70 procentigem Spiritus ist es rathsam, das Zwischenprodukt abzufiltriren und von Neuem in 250 Liter Spiritus aufgerührt mit einer koncentrirten, wässerigen Lösung von 7,5 kg salzsaurer Paraamidobenzoësäure und 20 kg Soda zu versetzen. Die Reaktion vollzieht sich bei einer Temperatur von 30 bis 40°. Man filtrirt

ab, fällt das Filtrat mit verdünntem Salzwasser, während der Rückstand in Wasser gelöst, filtrirt und ebenfalls ausgesalzen wird.

Beispiel 6. 100 kg einer 17,4 procentigen Benzidinsulfatpaste werden mit 250 bis 300 Liter Spiritus im geschlossenen Kessel unter Zusatz von 20 kg Natronlauge von 41° B. aufgekocht und heiss vom gebildeten Natriumsulfat in einen eisernen, ausgebleiten Kessel abfiltrirt. Man kühlt von aussen auf 0 bis 5° und setzt danach 53 kg Salzsäure, 34 procentig, hinzu. Nachdem die Temperatur wieder auf ca. 5° gesunken ist, lässt man 8,7 kg Nitrit als 40 procentige Lösung einlaufen. Die Diazotirung ist vollendet, wenn die Temperatur wieder auf 5° gesunken ist. Zu der gebildeten Tetrazoverbindung fügt man jetzt eine Lösung von 20 kg Sulfanilsäure, 60 procentig, und 56 kg essigsaurem Natron in ca. 200 bis 250 kg Wasser. Das gebildete Zwischenprodukt wird nach einstündigem Stehen bei Anwendung von 70 procentigem Spiritus abfiltrirt und von Neuem in 250 bis 300 kg Spiritus aufgerührt unter Zusatz einer Lösung von 20 kg Sulfanilsäure, 60 procentig, und 13,1 kg Soda. Nach circa drei Stunden und bei einer Temperatur von 30 bis 40° ist die Reaktion vollendet. Die Verarbeitung ist die gleiche wie im Beispiel 1.

Beispiel 7. Ersetzt man im Beispiel 2 die Parasulfanilsäure durch die äquivalenten Mengen der Metasulfosäure des Orthotoluidins, der Metasulfosäure des Paratoluidins, so entstehen im Grossen und Ganzen ähnliche Farbstoffe.

Wir bemerken hierbei ausdrücklich, dass wir uns an die in den Beispielen 5 und 6 gegebenen Verhältnisse insofern nicht für gebunden erachten, als wir sowohl 70- wie 90 procentigen Sprit anwenden, das essigsaure Natron theilweise oder ganz durch Soda ersetzen und das Zwischenprodukt sowohl abfiltrirt als auch direkt zum zweiten Male kuppeln. Die Variirung obiger Verhältnisse ändert die Ausbeute und Nüance. Die vorher beschriebenen Mono- und Disulfosäuren lassen sich diazotiren und mit Aminen und Phenolen vereinigen. Anstatt vom Benzidin auszugehen, kann man ebenso vom Tolidin ausgehen und erhält damit ähnlich färbende Körper.

Beispiel 8. 100 kg einer 25 procentigen Tolidinsulfatpaste werden mit 500 Liter Spiritus in einem mit Rückflusskühler versehenen Kessel angerührt, mit 22 kg Natronlauge von 41° B. versetzt und zum Kochen erhitzt. Nach dem Abfiltriren vom Glaubersalz wird von aussen auf 5 bis 10° abgekühlt, mit 72 kg 30 procentiger Salzsäure gefällt, mit einer Lösung von 11,5 kg Nitrit diazotirt und danach mit 26 kg 60 procentiger Sulfanilsäure und 76,5 kg essigsaurem Natron, in 200 kg Wasser gelöst, versetzt. Nach halbstündigem Stehen wird abfiltrirt und das Zwischenprodukt von Neuem in 500 Liter Spiritus aufgerührt. Durch Zusatz einer Lösung von 26 kg Sulfanilsäure, 60 procentig, und 17 kg Soda und Erwärmen auf 30 bis 50° tritt allmählich Lösung ein. Durch verdünntes Salzwasser und Stehen fällt die gebildete Disulfosäure aus. Dieselbe färbt Baumwolle im alkalischen Bade grüngelb. Die Nüance ist grünstichiger, als bei dem entsprechenden Benzidinderivat.

Beispiel 9. Ersetzt man im vorigen Beispiel 1 je 26 kg Sulfanilsäure durch die äquivalente Menge Metanilsäure (22 kg 72 procentige Metanilsäure) oder 15,6 kg salzsaure Ortho-, Meta- oder Paraamidobenzoësäure, welche letztere bei der ersten Kuppelung durch 17,2 kg, bei der zweiten Kuppelung durch 26 kg Soda in Lösung gebracht werden, ferner durch die äquivalenten Mengen der technischen Monosulfosäuren des Orthotoluidins oder des Para-

toluidins und des Xylidins, so entstehen ähnliche Farbstoffe, die alle Baumwolle im alkalischen Bade grünstichig gelb färben.

Auch hierbei bemerken wir, dass durch theilweises Ersetzen des essigsauren Natrons durch Soda, Anwendung verschiedenprocentigen Spiritus, Abfiltriren oder Nichtabfiltriren des Zwischenprodukts und Variirung der Temperatur bei der zweiten Kuppelung Wechsel in der Ausbeute und Nüance erhalten werden.

Auch diese resultirenden Sulfosäuren lassen sich weiter diazotiren und mit Aminen und Phenolen kuppeln.

Patentansprüche: Die Kuppelung in Alkoholen von Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl mit zwei Molekülen

1. Meta- und Parasulfanilsäure,
2. Ortho-, Meta- und Paraamidobenzoësäure,
3. Ortho- und Paratoluidinmetasulfosäure,
4. der technischen Xylidinmonosulfosäure.

Zu Band II, Seite 1115: D. R.-P. Nr. 49366 vom 19. December 1888. — Prof. Dr. E. Baumann (übertragen an die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.). — Verfahren zur Darstellung von Diäthylmerkaptol und eines neuen Sulfons aus demselben.

In den Berichten der Deutsch. chem. Ges. XIX, 2815 ist von Baumann dasjenige Disulfon beschrieben, welches durch Oxydation des Methylmerkaptols des Acetons vermittelst Permanganat erhalten wird.

Das bis jetzt weder beschriebene noch bekannte Aethylmerkaptol des Diäthylketons lässt sich nun nach den Untersuchungen Baumann's nicht mit derselben Leichtigkeit, wie das oben genannte Merkaptol, zu einem neuen Disulfon oxydiren, sondern es sind bei dessen Darstellung bedeutende Schwierigkeiten zu überwinden.

Zur Darstellung des neuen Aethylmerkaptols des Diäthylketons und des daraus zu erhaltenden Diäthylsulfondiäthylmethans leitet man in eine mit Eis gekühlte Lösung von 14 kg Aethylsulfhydrat (Aethylmerkaptan) und 10 kg Diäthylketon bis zur Sättigung trockenes Salzsäuregas ein. Die Kondensation des Ketons mit dem Merkaptan zu dem Merkaptol verläuft glatt und ist in wenigen Stunden beendet.

Das sich auf Zusatz von Wasser aus dem Reaktionsgemisch abscheidende Oel wird nach dem Abheben und mehrmaligem Waschen mit Natronlauge über Chlorcalcium getrocknet und durch Rektifikation im Vakuum gereinigt; es siedet bei 225 bis 230° und besitzt einen unangenehmen, stark ätherischen Geruch. Behufs Ueberführung desselben in das neue Disulfon wird es in verdünnter, wässeriger Lösung mit einer fünfprocentigen Permanganatlösung und einer Säure, am besten Essigsäure, versetzt, bis keine Entfärbung des Permanganats mehr stattfindet. Durch Aufkochen der wässerigen Lösung, Filtriren und Einengen des Filtrats erhält man das neue Disulfon in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 89°. Dasselbe ist vollständig geruch- und geschmacklos, wenig löslich in kaltem, leicht löslich dagegen in heissem Wasser, Aether, Alkohol und sonstigen Lösungsmitteln. Es schmilzt unter Wasser.

Dieses neue Disulfon soll zu pharmaceutischen Zwecken Verwendung finden.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung des Diäthylmerkaptols durch Einwirkung von Diäthylketon auf Aethylsulfhydrat bei Gegenwart von Salzsäure.

2. Verfahren zur Ueberführung des im Anspruch 1 geschützten Diäthylmerkaptols durch Oxydation in Diäthylsulfondiäthylmethan mit oxydirenden Mitteln.

Zu Band I, Seite 409: D. R.-P. Nr. 49446 vom 2. Februar 1889. — Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis. — Verfahren zur Darstellung von grauen Farbstoffen aus Nitrosodimethylanilin und dessen Homologen.

Die neuen Farbstoffe werden mit Hülfe der Nitrosoderivate der aromatischen Amine erhalten.

Die Salze dieser Nitrosoderivate bilden sich unter dem Einfluss von Wärme in Farbstoffe um, deren Nüancen mit den benutzten Nitrosoaminen variiren.

Beispiel für die Nitrosoverbindungen tertiärer Amine.

Man löst 10 kg salzsaures Nitrosodimethylanilin in 50 kg Wasser und erhitzt diese Lösung drei Stunden hindurch bis zum Kochen. Hierauf lässt man die Masse nach dem Abkühlen in 100 Liter Wasser einlaufen und fällt den gebildeten Farbstoff durch Chlorzink oder andere Salze derselben Art.

Man erhält dasselbe Resultat, wenn man das Wasser durch Alkohol ersetzt.

Der so erhaltene Farbstoff wird filtrirt, abgepresst und bei 80° getrocknet. Er bildet ein braunes Pulver, welches in Wasser, Alkohol, Säuren etc. löslich ist. Alkalien und die alkalischen Karbonate fällen aus einer wässerigen Lösung den Farbstoff in Gestalt von braunen, in kaltem Wasser unlöslichen, in warmem Wasser löslichen Flocken.

Ersetzt man das Nitrosodimethylanilin durch das Nitrosodiäthylanilin, so erhält man einen Farbstoff, welcher viel röther als der vorhergehende ist. Das Nitrosoäthylmethylanilin giebt einen Farbstoff, dessen Nüance zwischen den beiden erwähnten Farbstoffen liegt.

Beispiel für die sekundären Nitrosoamine.

Man löst 10 kg Nitrosomonoäthylanilin in 50 Liter Wasser oder 50 Liter gewöhnlichem Alkohol, erhitzt die Lösung vier Stunden hindurch bis zum Kochen, lässt die gewonnene Masse nach dem Abkühlen, oder wenn die Reaktion in alkoholischer Flüssigkeit stattgefunden hat, nach dem Abdestilliren des überschüssigen Alkohols in 100 Liter Wasser einlaufen und fällt den gebildeten Farbstoff, wie vorhin angegeben.

Der so erhaltene Farbstoff ist viel röther, als derjenige des Nitrosodimethylanilins. Man kann bei dieser Reaktion das Nitrosomonoäthylanilin durch das Nitrosodiphenylamin ersetzen.

In allen Fällen kann man statt Wasser oder Alkohol andere indifferente Flüssigkeiten, wie z. B. Benzin, Toluol oder andere Kohlenwasserstoffe zur Reaktion benutzen, wobei man das Gemisch aber immer zu erhitzen hat, entweder bis zum Siedepunkt desselben oder nur bis auf 100° C.

Alle diese Farbstoffe sind basisch und färben mit Tannin gebeizte Baumwolle grauschwarz, wobei sie Nüancen von grosser Haltbarkeit gegen die Einwirkung der Luft, des Lichtes und der Seife geben. Sie lassen sich mit Tanninbeize auf Baumwolle drucken.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von grauen und braunen Farbstoffen, darin bestehend, dass eine Lösung, bezw. Suspension von Nitrosomonoäthylanilin, Nitrosodimethylanilin, Nitrosodiäthylanilin oder Nitrosoäthylmethylanilin in Wasser, Alkohol oder einer Kohlenwasserstoffverbindung, wie Benzin, Toluol, bis zum Siedepunkt des Gemisches oder bis auf 100° C. erhitzt wird.

Zu Band I, Seite 599: D. R.-P. Nr. 49448 vom 13. Februar 1889. — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. — Verfahren zur Darstellung von α-Amidonaphtol aus der Naphtalidinsulfosäure.

In dem Patent Nr. 46307 findet sich die Angabe, dass beim Erhitzen von Naphthionsäure mit Alkalien die Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird und eine Naphtolsulfosäure entsteht. Bei der Uebertragung dieses Verfahrens auf die Isomeren der Naphthionsäure wurde beobachtet, dass die Reaktion keine allgemeine ist, sondern dass der Verlauf derselben von der Konstitution der Amidonaphtalinsulfosäure abhängt. Während nämlich bei der Naphthionsäure sich die Amidogruppe gegen Hydroxyl austauscht, findet in anderen Fällen ein Ersatz der Sulfogruppe durch die Hydroxylgruppe statt. Im letzteren Falle entstehen daher nicht Naphtolsulfosäuren, sondern Amidonaphtole. Dies tritt z. B. bei der Laurent'schen Amidonaphtalinsulfosäure (Naphtalidinsulfosäure) ein. Der Verlauf der Reaktion lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_{10}H_6 \left\{ \begin{matrix} [1] NH_2 \\ [5] SO_3Na \end{matrix} \right. + NaOH = C_{10}H_6 \left\{ \begin{matrix} [1] NH_2 \\ [5] OH \end{matrix} \right. + SO_3Na_2.$$

Das neue Amido-α-naphtol unterscheidet sich von den beiden bisher bekannten isomeren Verbindungen in folgender sehr charakteristischen Weise:

	β-Amido-α-naphtol (o-Amidonaphtol) $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}[1]OH\\ [2]NH_2\end{matrix}\right.$	α-Amido-α-naphtol (p-Amidonaphtol) $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}[1]OH\\ [4]NH_2\end{matrix}\right.$	α_1-α_3-Amidonaphtol (aus Laurent'scher Säure) $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}[1]OH\\ [5]NH_2\end{matrix}\right.$
Liefert mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure	β-Naphtochinon	α-Naphtochinon	weder α- noch β-Naphtochinon, sondern braunschwarzen Niederschlag
Liefert beim Schütteln der ammoniakalischen Lösung mit Luft	grüne Färbung; an der Oberfläche scheiden sich violette, metallglänzende Häutchen des Imidooxynaphtalins aus	schmutzig grüne, bald in Gelb übergehende Färbung	schwach rothviolett gefärbte Lösung, die sich nicht merklich beim Stehen verändert
Liefert mit salpetriger Säure	Ausscheidung eines Harzes	eine Lösung	intensiv orangegelbe Lösung
Diazonaphtalinsulfosäure giebt	keinen Farbstoff	keinen Farbstoff	einen kornblumenblauen Farbstoff

Beispiel: 6 kg naphtalidinsulfosaures Natrium, 6 kg Aetznatron und 4 Liter Wasser werden im Autoklaven acht bis zehn Stunden auf 240 bis 250° C. unter Druck erhitzt. Die Reaktionsmasse wird dann unter möglichstem Abschluss der Luft in überschüssige, verdünnte Salzsäure eingetragen.

Die Hauptmenge des Amidonaphtols scheidet sich dabei in Form des salzsauren Salzes in weissen, krystallinischen Massen aus. Man filtrirt ab und fällt aus der Mutterlauge durch Neutralisiren mit Soda das in Lösung gegangene Chlorhydrat als Base aus.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei Gegenwart etwas überschüssiger Salzsäure lässt sich das salzsaure Amidonaphtol leicht reinigen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von α-Amido-α-naphtol durch Erhitzen von Laurent'scher α-Naphtylaminsulfosäure mit Alkalien.

Zu Band II, Seite 999: D. R.-P. Nr. 49542 vom 20. März 1889; 4. Zusatz zum Patent Nr. 40747. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning. — Neuerung im Verfahren zur Darstellung von Ketoketonen.

Wie schon im dritten Zusatz zum Patent Nr. 40747 mitgetheilt wurde, kann die Kondensation von Ameisenäther und Campher zu Campheraldehyd:

$C_{10}H_{15}O.COH$, leichter durch metallisches Natrium als durch Natriumäthylat bewirkt werden. Auch bei den meisten der früher mitgetheilten Kondensationen aus Säureäthern mit Ketonen kann das Natriumäthylat durch metallisches Natrium ersetzt werden. So entsteht Benzoylaceton in reichlicher Menge, wenn man auf ein mit Aether, Benzol u. s. w. verdünntes Gemenge von Essigäther und Acetophenon metallisches Natrium in Form von feinem Draht oder in dünnen Scheiben einwirken lässt. Die Isolirung des Benzoylacetons geschieht in der früher angegebenen Weise.

Auch Aceton kann mit Essigäther sowohl durch Einwirkung von Natriumäthylat als auch von metallischem Natrium leicht zu Acetylaceton verbunden werden:

$$CH_3{-}COO(C_2H_5) + CH_3{-}CO{-}CH_3 + Na = CH_3.CO.CHNa{-}CO{-}CH_3 + C_2H_5OH + H.$$

Bei Anwendung von Natriumäthylat gestaltet sich dieses Verfahren folgendermaassen:

Trockenes, fein gepulvertes Natriumäthylat (1 Mol.) wird mit einem Ueberschuss von Essigäther (3 bis 4 Mol.) übergossen und am Rückflusskühler auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt, worauf man die berechnete Menge (1 Mol.) Aceton allmählich zutropfen lässt. Bei Anwendung von metallischem Natrium dagegen ist es zweckmässiger, das Gemenge von 1 Mol. Aceton und 3 bis 4 Mol. Essigäther zunächst gut abzukühlen und darauf die dem Aceton äquivalente Menge von Natrium in Form von feinem Draht zuzufügen; diese Mischung wird zunächst in der Kälte und dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis der grösste Theil des Natriums verschwunden ist; zur Vollendung der Reaktion wird noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die Isolirung des Acetylacetons kann in beiden Fällen leicht durch das Kupfersalz dieses Diketons bewirkt werden. Nach beendeter Reaktion fügt man Eiswasser hinzu und trennt die alkalische, das Acetylaceton enthaltende wässerige Lösung von dem aufschwimmenden Essigäther. Die Lösung wird hierauf mit Essigsäure eben angesäuert und mit koncentrirter Kupferacetatlösung versetzt, worauf sich das blaue krystallinische Kupfersalz des Acetylacetons: $(C_5H_7O_2)_2Cu$, abscheidet. Das abfiltrirte und ausgewaschene Kupfersalz wird durch Schütteln mit kalter, verdünnter Schwefelsäure zersetzt und diese Lösung mit Aether oder besser mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels hinterbleibt fast reines Acetylaceton, welches beim Rektificiren bei etwa 135 bis 142° übergeht.

Patentanspruch: Neuerung im Verfahren zur Darstellung von Ketoketonen, darin bestehend, dass man an Stelle der im Hauptpatent Nr. 40747 genannten Natriumalkylate metallisches Natrium zur Anwendung bringt.

Zu Band I, Seite 577: D. R.-P. Nr. 49739 vom 9. März 1889. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. — Verfahren zur Darstellung von Jodverbindungen des Thymols und β-Naphtols.

Bei der Einwirkung von Jod auf Phenole in alkalischer, alkoholischer oder wässeriger Lösung, mit oder ohne Anwendung eines die frei werdende Jodwasserstoffsäure bindenden Mittels entstehen nach den bisherigen Literaturangaben nur solche Substitutionsprodukte, in welchen allein Wasserstoffatome des Kernes durch Jod ersetzt werden (siehe Beilstein II, S. 436 bis 437; Willgerodt, Journ. f. pr. Chem. 37, S. 447 bis 448).

Ueber die andere mögliche Art von Verbindungen, welche eine Ersetzung des Wasserstoffatoms der Hydroxylgruppe durch Jod vorstellen, finden sich in der Literatur keine Angaben.

Uns ist es nun gelungen, durch ein einfaches Verfahren diese Gruppe der noch fehlenden Jodsubstitutionsprodukte der Phenole darzustellen, und besteht dasselbe darin, in eine alkalische, wässerige Lösung der Phenole eine Lösung von Jod in Jodalkalien einfliessen zu lassen. Je nach der Natur der zur Verwendung gelangenden Phenole, als auch der angewandten Menge Alkalien entstehen verschiedene Einwirkungsprodukte.

In allen Fällen tritt jedoch stets das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe mit in Reaktion und wird dasselbe durch Jod substituirt.

Dieses an Sauerstoff sitzende Jodatom ist sehr lose gebunden und deshalb sehr reaktionsfähig. Bei Behandlung mit Alkalien, schwefliger Säure oder unterschwefligsauren Salzen wandert es bei verschiedenen Verbindungen in den Kern, andere wieder geben es bereits beim Liegen an der Luft, noch leichter im feuchten Zustande, bei kurzem Erwärmen resp. bei Behandlung mit den oben angeführten Reagentien ab. Auf letzterer Eigenschaft beruht vor Allem der Werth der nach vorliegendem Verfahren darstellbaren neuen Jodsubstitutionsprodukte, weil dieselben so als geruchlose Körper Ersatzmittel für das Jodoform darstellen.

Taugliche Resultate haben wir bisher bei Anwendung der Phenole Thymol und β-Naphtol erhalten.

Je nach der Menge des angewandten Alkalis entstehen beim Thymol ein Mono- oder Dijodsubstitutionsprodukt, β-Naphtol führt zu einem Monojodderivat.

Das oben im Allgemeinen angegebene Verfahren zur Darstellung dieser neuen Jodprodukte kann man auch in der Weise abändern, dass man eine alkalische Lösung der Phenole mit Jodalkalien versetzt und das Jod dann durch irgend ein Mittel, wie Chlorkalk, frei macht.

Bei Darstellung von Jodthymoljodid verläuft die Reaktion dann im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\\OH\end{cases} + CaOCl_2 + 2\,JNa + H_2O = C_6H_2J\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\\OJ\end{cases} + CaCl_2 + 2\,NaHO.$$

I. Verfahren zur Darstellung von Jodthymoljodid. 1,5 kg Thymol werden unter Zusatz von 1,2 kg Stangennatron in 10 Liter Wasser gelöst und diese klare Flüssigkeit in eine Lösung von 6 kg Jod in 9 kg Jodalkali und 10 Liter Wasser bei 15 bis 20^0 und fortwährendem Umrühren einfliessen gelassen.

Es entsteht sofort ein dunkelrothbrauner, voluminöser Niederschlag, welcher Jodthymoljodid vorstellt. Es wird abfiltrirt, sorgfältig mit reinem Wasser nachgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Das so erhaltene Produkt stellt ein amorphes, rothbraunes, geruchloses Pulver dar; es ist unlöslich in kaltem wie in heissem Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether.

Im Kapillarröhrchen färbt es sich bei 60^0 dunkelbraun, sintert bei höherer Temperatur allmählich zusammen und ist bei ca. 110^0 unter Entwickelung von Jod geschmolzen.

Ein Jodatom dieses Dijodproduktes sitzt am Sauerstoff und wird dasselbe schon beim Liegen an der Luft abgegeben, vollständig jedoch bei Behandlung mit Natriumhyposulfit oder schwefligsaurem Natron unter Bildung eines weissen Jodthymols herausgenommen.

Ueberführung von Jodthymoljodid in Jodthymol. 1 kg Jodthymoljodid wird mit 2 Liter Wasser angeschlämmt und mit einer Lösung eines Ueberschusses von unterschwefligsaurem Natron versetzt. Unter fortwährendem Schütteln und Erwärmen auf 50° tritt allmählich vollständige Entfärbung ein.

Das resultirende Monojodthymol wird abfiltrirt und zur weiteren Reinigung in wenig Aether gelöst und aus dieser ätherischen Lösung mit Alkohol gefällt.

So gereinigt, stellt es ein weisses Pulver dar, welches bei etwa 110° zusammensintert, in kaltem wie in heissem Wasser vollständig unlöslich ist. Es ist geruch- und geschmacklos.

II. Verfahren zur Darstellung von Thymoljodid. 1,5 kg Thymol werden in 10 Liter Wasser unter Zusatz von 1,8 kg Stangennatron gelöst und diese Flüssigkeit zu einer Lösung von 5,1 kg Jod in 9 kg Jodkalium und 10 Liter Wasser bei 15 bis 20° einfliessen gelassen.

Es entsteht sofort ein rothbrauner Niederschlag, welcher abfiltrirt, sorgfältig gewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet wird. Das so erhaltene Reaktionsprodukt stellt Thymoljodid dar. Es ist ein tief rothbraunes, amorphes Pulver.

Abgesehen von der Färbung unterscheidet es sich von dem Jodthymoljodid charakteristisch durch sein Verhalten im Kapillarröhrchen. Während letzteres bei 60° tiefbraunroth gefärbt wird, wird dieses bei dieser Temperatur hell und erst bei 90° färbt es sich wieder dunkel, um bei etwa 135° unter Zersetzung zu einer zähen, braunen Masse geschmolzen zu sein.

Mit kaustischen Alkalien oder unterschwefligsauren Salzen behandelt, geht es in ein farbloses Jodthymol über.

Ueberführung des Thymoljodids in Jodthymol. Behandelt man Thymoljodid, wie oben für Jodthymoljodid ausführlich angegeben ist, so erhält man ein weisses Pulver, welches ein neues Jodthymol vorstellt.

Dasselbe besitzt dieselben Eigenschaften, wie das oben beschriebene, ist unlöslich in heissem wie in kaltem Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Aether. Es sintert abweichend von dem Produkt aus Jodthymoljodid erst bei 135° zusammen und schmilzt dann bei etwa 160 bis 170° zu einer braunrothen, harzigen Masse.

Darstellung von β-Naphtoljodid. 1,4 kg β-Naphtol werden in 11 Liter Wasser unter Zusatz von 0,2 kg Stangennatron gelöst und die filtrirte Flüssigkeit in eine Lösung von 2,6 kg Jod in 4,5 kg Jodkalium in 10 Liter Wasser bei 15 bis 20° unter fortwährendem Umrühren einfliessen gelassen.

Es entsteht sofort ein brauner, amorpher Niederschlag, der abfiltrirt, sorgfältig gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, ein graugrünes Pulver ist, welches β-Naphtoljodid vorstellt. Dasselbe ist in kaltem, wie in heissem Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei Behandlung mit unterschwefligsauren Salzen etc. wird es unter Bildung von Jod-β-Naphtol entfärbt.

Diese Produkte sollen zu pharmaceutischen Zwecken Verwendung finden.

Patentansprüche: I. Verfahren zur Darstellung von Thymoljodid, Jodthymoljodid, β-Naphtoljodid, darin bestehend, dass man 1. zu einer wässerigen Lösung von Jod in Jodalkalien eine alkalische Lösung der

Phenole Thymol und β-Naphtol bei 10 bis 30° einfliessen lässt; 2. zu einer alkalischen Lösung der Phenole Thymol, β-Naphtol, Jodalkalien unter Zusatz eines Jod frei machenden Mittels wie Chlor, unterschwefligsaure Alkalien oder Chlorkalk giebt.

II. Verfahren zur Ueberführung der durch Anspruch I geschützten Jodide Thymoljodid und Jodthymoljodid in Jodthymole, darin bestehend, dass man Thymoljodid und Jodthymoljodid mit unterschwefligsauren Salzen, schwefligsauren Salzen oder kaustischen Alkalien behandelt oder kocht.

Zu Band II, Seite 1182: D. R.-P. Nr. 49808 vom 13. November 1888; Zusatz zum Patent Nr. 48924. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. — Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung Wolle direkt schwarz färbender Azofarbstoffe.

Im Patent Nr. 48924 ist ein Verfahren zur Darstellung von Wolle tief schwarz färbenden Azofarbstoffen beschrieben, welches sich unter Anderem auf die Verwendung der Disulfosäuren des β-Naphtylamins stützt.

Zur Erzielung desselben technischen Effekts, nämlich gut ziehende, schwarz färbende Azofarbstoffe zu erzeugen, lassen sich auch deren Isomeren, die Disulfosäuren des α-Naphtylamins, verwenden.

Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen Farbstoffe beruht vollständig auf demjenigen des Hauptpatents:

Farbstoff aus α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl) + α-Naphtylamin + p-Tolyl-α-naphtylamin. 45 kg α-Naphtylamindisulfosäure werden auf bekannte Weise in ihre Diazoverbindung übergeführt und dieselbe in eine salzsaure Lösung von 20 kg α-Naphtylamin eingetragen.

Der Amidoazokörper bildet sich sofort. Zur Ueberführung desselben in seine Diazoverbindung giebt man zu der tiefroth gefärbten, klaren Lösung eine Lösung von 10 kg Nitrit in 100 Liter Wasser. Die sich bildende Diazoverbindung, welche sich nach mehrstündigem Stehen vollständig abscheidet, wird abfiltrirt und in eine alkoholische Lösung von 35 kg p-Tolyl-α-naphtylamin eingetragen.

Nach 24 stündigem Stehen wird schwach erwärmt, die gebildete Farbstoffsäure abfiltrirt und auf bekannte Weise in das Natronsalz übergeführt.

Der so erhaltene Farbstoff färbt Wolle schön tiefblauschwarz.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Wolle direkt schwarz färbenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass an Stelle der im Hauptpatent unter Anderem verwendeten Disulfosäuren des β-Naphtylamins die α-Naphtylamindisulfosäure von Dahl (Patent Nr. 41957) angewendet wird.

Zu Band II, Seite 722: D. R.-P. Nr. 49844 vom 29. März 1889. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. — Verfahren zur Darstellung neuer basischer Farbstoffe.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik stellt durch Einwirkung von salzsaurem p-Nitroso-m-oxydimethylanilin, bezw. p-Nitroso-m-oxydiäthylanilin auf salzsaures α-Naphtylamin, bezw. dessen alkylirte Derivate blaue Farbstoffe dar.

Ganz ähnliche Produkte gewinnt die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel dadurch, dass sie das Einwirkungsprodukt von α-Dioxynaphtalin auf m-Oxydimethyl-, bezw. -diäthylanilin der Reduktion unterwirft und die dabei entstehenden Körper, ohne dieselben vorher zu isoliren, zusammen oxydirt.

Blaue Farbstoffe von ähnlichen Eigenschaften, wie die der oben genannten, kann man nun auch erhalten durch direkte Einwirkung gewisser Amidoazoverbindungen, bezw. deren Salze auf aromatische Basen, bezw. deren Salze bei einer Temperatur von 150 bis 180°.

Zur Erzielung besserer Ausbeuten ist es zweckmässig, die salzsauren Salze der Komponenten und ein passendes Verdünnungsmittel anzuwenden, um die innige Berührung der Substanzen zu ermöglichen und eine homogene Schmelze zu erhalten.

Zur Erzeugung dieser neuen basischen Farbstoffe eignen sich besonders die in der folgenden Tabelle I aufgeführten Azoverbindungen und aromatischen Amine:

Tabelle I.

	Einerseits		Andererseits
1.	Die aus Diazobenzol, o-, m- oder p-Diazotoluol, α-Diazonaphtalin, β-Diazonaphtalin, Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl etc. und m-Oxymonomethylanilin, m-Oxymonoäthylanilin, m-Oxydimethylanilin, m-Oxydiäthylanilin gebildeten Azoverbindungen	+	α-Naphtylamin, Monomethyl-α-naphtylamin, Monoäthyl-α-naphtylamin, Dimethyl-α-naphtylamin, Diäthyl-α-naphtylamin
2.	Die aus den unter 1. genannten Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen und α-Naphtylamin, Monomethyl-α-naphtylamin, Monoäthyl-α-naphtylamin, Dimethyl-α-naphtylamin, Diäthyl-α-naphtylamin gebildeten Azoverbindungen	+	m-Oxymonomethylanilin, m-Oxymonoäthylanilin, m-Oxydimethylanilin, m-Oxydiäthylanilin

Durch Kombination der unter 2. genannten Azoverbindungen und Amine entstehen dieselben Farbstoffe, nur in geringerer Ausbeute, wie durch Kondensation der unter 1. aufgeführten. Auch ist zu bemerken, dass nach 1. bei Kombination von Benzol-, Toluol-, Naphtalin-α-, Naphtalin-β-azodiphenylen-, Ditolylendisazo-, m-Oxymonomethyl- oder m-Oxymonoäthylanilin speciell mit Dimethyl-α-naphtylamin in sehr geringer Ausbeute Farbstoffe von weniger reiner Nüance entstehen.

Ersetzt man die in dieser Tabelle unter 1. in der zweiten Colonne genannten Basen durch Phenyl-β-naphtylamin, Tolyl-α-naphtylamin oder α-Dinaphtylamin, so resultiren in sehr geringer Ausbeute blaue Farbstoffe, deren Salze jedoch nicht wasserlöslich, sondern spritlöslich sind.

Die salzsauren bezw. schwefelsauren Salze aller durch Kombination nach Tabelle I entstehenden Farbstoffe sind dagegen mehr oder weniger leicht in kaltem oder heissem Wasser löslich. In Bezug auf die Nüance resp. die Wasserlöslichkeit der zwanzig nach Tabelle I möglichen Farbstoffe ist zu bemerken, dass die in die mit dem Naphtalinrest verbundene Amidogruppe eintretende Alkylgruppe hauptsächlich auf grössere Wasserlöslichkeit der salzsauren Salze, weniger auf eine Nüancenverschiebung von Blau mit Rothstich nach Blau mit Grünstich hinwirken, während in die mit dem Benzolrest verbundene Amidogruppe eintretende Alkylgruppen ganz besonders starke Nüancenunterschiede hervorrufen.

Die aus unsubstituirtem α-Naphtylamin entstehenden Farbstoffe bilden schwer lösliche, salzsaure, leichter lösliche, schwefelsaure Salze, die von alkylirten α-Naphtylaminen sich ableitenden salzsauren Farbstoffsalze sind sämmtlich in Wasser leicht löslich.

Bei Darstellung von in der am Naphtalinrest haftenden Amidogruppe alkylirten Farbstoffen ist es zweckmässig, keinen Naphtalin-α-azokörper anzuwenden, da das sich während der allmählich vorgehenden Umsetzung aus der Azoverbindung abspaltende α-Naphtylamin vermöge seiner in diesem Falle ganz besonders grossen Reaktionsfähigkeit partiell auf noch unangegriffenem Azokörper unter Bildung von Farbstoff einwirkt, dessen Chlorhydrat, wie oben angedeutet, in Wasser sehr schwer löslich ist, während nebenbei nur ca. 30 Proc. von der erwarteten Menge an wasserlöslichem Farbstoff entsteht.

Die in der ersten Colonne der Tabelle I genannten Diazoverbindungen können auch durch deren Sulfosäuren ersetzt werden. So kondensiren sich z. B. die aus diazotirter Sulfanilsäure, oder α-Naphthionsäure, oder β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner) etc. gewonnenen Azokörper nach dem Schema 1 oder 2 in ganz ähnlicher Weise.

Anders konstituirte violette bis blaue Farbstoffe, welche jedoch in tinktorieller Beziehung werthlos sind, entstehen nach:

Tabelle II.

	Einerseits		Andererseits
1.	Aus den Amidoazoverbindungen, gewonnen aus den in Tabelle I unter 1. bereits genannten Diazoverbindungen und Anilinen, Mono-, Dialkylanilin, Diphenylamin	+	m-Amidophenol oder dessen in der NH_2-Gruppe alkylirten Derivaten
2.	Aus den Azoverbindungen, gewonnen durch Kuppelung der in Tabelle I unter 1. und 2. genannten Diazoverbindungen mit m-Amidophenol oder m-Oxydiphenylamin	+	die in Tabelle I unter 1. in der zweiten Kolonne genannten aromatischen Basen oder Diphenylamin
3.	Aus den in Tabelle I unter 1. in der ersten Kolonne beschriebenen Azoverbindungen	+	Diphenylamin

Der Process verläuft in allen Fällen so, dass die Azogruppe der Azoverbindung sich spaltet, indem 1 Mol. Base oder Amidosulfosäure frei wird, zu deren Bildung zwei Wasserstoffatome von der beigemischten aromatischen Base, resp. deren salzsaurem Salze entlehnt werden, z. B.:

1. 1 Mol. Benzolazo-m-oxydimethylanilin + 1 Mol. α-Naphtylamin = Anilin + blauer Farbstoff,
2. 1 „ Naphtalin-α- (oder β-) azo-m-oxydiäthylanilin + 1 Mol. α-Naphtylamin = α- (oder β-) Naphtylamin + blauer Farbstoff,
3. 1 „ Benzol-p-sulfosäureazo- oder Naphtalin- (α_1-) sulfosäure- (α_2-) azo-m-oxymonomethylanilin + 1 Mol. Monoäthyl-α-naphtylamin = Sulfanilsäure oder Naphthionsäure + blauer Farbstoff,
4. 1 „ Benzolazo-m-oxydimethylanilin + 1 Mol. p-Tolyl-α-naphtylamin = Anilin + blauer Farbstoff (spritlöslich),
5. 1 „ Benzolazodimethyl-α-naphtylamin + 1 Mol. m-Oxydimethylanilin = Anilin + blauer Farbstoff,
6. 1 „ Kuppelungsprodukt von 1 Mol. Tetrazoditolyl mit 2 Mol. m-Oxymonoäthylanilin + 2 Mol. Monomethyl-α-naphtylamin = Tolidin + blauer Farbstoff.

Als Verdünnungsmittel bei der Schmelze dienen, je nach der Natur der Substanzen, welche in Reaktion treten: Dimethylanilin, α- oder β-Naphtylamin, Glycerin etc.

Mit letzterem erzielt man weitaus die günstigsten Resultate.

Beispiel 1. 12 kg Benzolazo-m-oxydimethylanilin werden mit 6 kg Salzsäure (33 procentig), 9,5 kg salzsaurem α-Naphtylamin und 9 kg Glycerin zu einem Brei angerührt und allmählich auf 160 bis 165° unter Umrühren erhitzt. Wenn alles aus der Salzsäure und dem Glycerin stammende Wasser verdampft ist, beginnt die anfangs gelbroth gefärbte, dünnflüssige Schmelze zäher zu werden. Sie verändert dabei ihre Farbe durch Braun in Schwarzgrün, wird alsdann wieder dünnflüssiger und schliesslich bei kurz andauernder Gasentwickelung blau, wobei sich metallisch grün glänzende Krystallblättchen des neuen Farbstoffs ausscheiden.

Nach kurzer Zeit ist die Reaktion beendet. Die Schmelze wird unter starkem Umrühren in 150 Liter kalten Wassers gegossen und der ausgeschiedene Farbstoff nach dem Abfiltriren durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser gereinigt. Das in kaltem Wasser schwer lösliche Chlorhydrat des blauen Farbstoffs krystallisirt als bronzeglänzendes Pulver aus. Dasselbe ist in kaltem Alkohol ziemlich leicht mit blauer Farbe und tief dunkelrother Fluorescenz löslich und giebt, mit Alkali versetzt, eine Base, welche sich in Alkohol und Aether mit rother Farbe und gelbbrauner Fluorescenz auflöst. Durch Ueberführung in sein schwefelsaures Salz wird der Farbstoff leicht in heissem Wasser löslich.

Beispiel 2. 12 kg Toluolazo-m-oxymonomethylanilin, 6 kg Salzsäure (33 procentig), 12 kg salzsaures Diäthyl-α-naphtylamin, 12 kg Glycerin werden wie in Beispiel 1 verarbeitet. Die Schmelze scheidet hier keine Krystalle aus, da der entstehende Farbstoff in Glycerin sehr leicht löslich ist. Der Process verläuft im Uebrigen unter denselben Erscheinungen und ist im Verlauf von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden beendigt.

Nach dem Eingiessen in 60 Liter heissen Wassers wird mit 15 kg Kochsalz versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz des neuen Farbstoffs zunächst als Harz aus, welches nach und nach fest wird. Dasselbe kann leicht durch nochmaliges Auflösen in wenig heissem Wasser, wobei

Spuren von Verunreinigungen ungelöst bleiben, Filtriren und Aussalzen gereinigt werden.

Beispiel 3. Es werden einerseits 10,7 kg Sulfanilsäure auf bekannte Art mittelst 2,6 kg Natriumnitrit diazotirt, andererseits löst man 7 kg m-Oxydimethylanilin in 6 kg Salzsäure (33 procentig) und 30 Liter Wasser und setzt unter Kühlung mit Eis und gutem Umrühren so viel essigsaures Natron hinzu, dass auf Zusatz der Lösung der Diazobenzolsulfosäure alle Salzsäure neutralisirt und das Natronsalz des Sulfosäurebenzolazo-m-oxydimethylanilins gebildet wird. Beim Aussalzen des orangegelben Farbstoffs scheidet sich dessen Natronsalz zunächst als weiche Masse an den Gefässwänden ab, wird jedoch nach Entfernung der Mutterlauge allmählich fest.

Die an der Luft getrocknete Substanz wird alsdann mit 9 kg Dimethyl-α-naphtylamin, 15 kg Glycerin und 12 kg Salzsäure (33 procentig) so lange auf 160 bis 165° erhitzt, bis eine Probe der Schmelze, mit heissem Wasser und einigen Tropfen Salzsäure versetzt, eine rein grünblaue Färbung zeigt. Diese Erscheinung tritt nach etwa 1 bis $1^1/_2$ Stunden plötzlich ein.

Die Schmelze in 100 Liter Wasser gegossen, auf 50 bis 60° angewärmt, mit weiteren 3 kg Salzsäure und dann mit Ammoniak bis zur vollständigen Fällung versetzt.

Nach dem Abfiltriren von der zuerst harzigen, später fest werdenden Base wird letztere mit 15 Liter heissem Wasser und mit 5,5 kg Salzsäure gelöst und filtrirt. Der Farbstoff fällt aus dem noch heissen Filtrat auf Zusatz von 5 kg Kochsalz nahezu vollkommen als dunkles, zähes Harz aus, welches sehr bald erstarrt und bei ca. 30 bis 40° getrocknet werden kann. Der Körper löst sich sehr leicht in kaltem Wasser.

Beispiel 4. Eine Auflösung von Tetrazoditolylchlorid, welche 10,6 kg Tolidinbasis entspricht, wird zu einer mit überschüssigem essigsaurem Natron versetzten Auflösung von 13,7 kg m-Oxymonoäthylanilin gegeben, wobei sich die neue Disazoverbindung als freie Base in dunklen Flocken abscheidet.

Nach dem Abfiltriren, Auswaschen, Pressen und Trocknen derselben bei 100° wird die erhaltene Menge mit 26 kg bromwasserstoffsaurem Monoäthyl-α-naphtylamin, 12 kg Salzsäure und 40 kg Glycerin bis zu der im Beispiel 3 angegebenen Endreaktion auf 160 bis 165° erhitzt.

Der entstandene, in Wasser leicht lösliche Farbstoff wird aus der wässerigen Lösung nach der im Beispiel 2 angegebenen Weise ausgebracht.

Beispiel 5. Man erhitzt 15 kg Naphtalin-α-azo-α-naphtylamin (= α-Amido-α-azonaphtalin) mit 9 kg m-Oxydiäthylanilin, 7 kg Salzsäure (33 procentig) und 15 kg Glycerin unter Umrühren im Oelbade auf 170° bis zur schon beschriebenen Endreaktion und verfährt im Uebrigen wie im Beispiel 1 angegeben. Die Ausbeute ist hier, wie bereits oben erwähnt, eine weniger befriedigende.

Beispiel 6. Eine koncentrirte Lösung von diazotirter Naphthionsäure, welche 16 kg krystallisirtem Natrium-α-naphthionat entspricht, wird einfliessen gelassen in eine unter Eiskühlung mit überschüssigem essigsaurem Natron versetzte Auflösung von 8,5 kg m-Oxydiäthylanilin in 6 kg Salzsäure und 50 Liter Wasser.

Das mittelst Kochsalz vollkommen ausgesalzene, fast weiche Natriumsalz des entstandenen orangegelben Farbstoffs wird in 40 kg Glycerin gelöst und mit 9,5 kg salzsaurem α-Naphtylamin und 6 kg Salzsäure bis zu eintretender Blaufärbung der Schmelze auf 160 bis 165° erhitzt.

Nach dem Eingiessen in 150 Liter heisses Wasser wird mit Ammoniak versetzt und im Uebrigen nach Beispiel 3, bezw. Beispiel 1, weil das Chlorhydrat des entstandenen Farbstoffs in Wasser schwer löslich ist, weiter gearbeitet.

Beispiel 7. 14 kg Benzidinsulfat werden mittelst 7 kg Natriumnitrits auf bekannte Weise in Tetrazodiphenylchlorid übergeführt und in eine unter Eiskühlung und starkem Umrühren mit überschüssigem essigsaurem Natron versetzte Auflösung von 16,5 kg m-Oxydiäthylanilin in 12 kg Salzsäure (33 procentig) einfliessen gelassen.

Den dunklen, pulverigen Niederschlag mischt man nach dem Filtriren, Pressen und Trocknen bei 100° mit

24 kg . . . . . . salzsaurem Diäthyl-α-naphtylamin,
12 „ . . . . . . Salzsäure und
40 „ . . . . . . Glycerin

und erhitzt wie gewöhnlich auf 160 bis 165°. Die erhaltene Schmelze wird in 80 Liter heisses Wasser gegossen, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und vom ausgeschiedenen Benzidinsulfat abfiltrirt. Das Filtrat lässt auf Zusatz von Alkali die Farbbase als harzartige Masse ausfallen, welche auf die im Beispiel 3 angegebene Weise mit 15 Liter Wasser und 11 kg Salzsäure (33 procentig) in Lösung gebracht und weiter verarbeitet wird.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung neuer, blauer, basischer Farbstoffe, darin bestehend, dass man:

1. die aus Diazobenzol, o-, m- oder p-Diazotoluol, Diazoxylol, α-Diazonaphtalin, β-Diazonaphtalin, Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl, Diazobenzolsulfosäure oder α-Diazonaphtalinsulfosäure und m-Oxymonomethylanilin oder m-Oxymonoäthylanilin entstehenden Azoverbindungen oder deren Salze mit α-Naphtylamin, Monomethyl-α-naphtylamin, Monoäthyl-α-naphtylamin oder Diäthyl-α-naphtylamin oder deren Salze;

2. die aus den oben genannten Diazoverbindungen und m-Oxydimethylanilin oder m-Oxydiäthylanilin entstehenden Azoverbindungen oder deren Salze mit α-Naphtylamin, Monomethyl-, Dimethyl-, Monoäthyl-, Diäthyl-α-naphtylamin oder deren Salze;

3. die aus den oben genannten Diazoverbindungen und α-Naphtylamin, oder Monomethyl-, Monoäthyl- oder Diäthyl-α-naphtylamin gebildeten Azoverbindungen oder deren Salze mit m-Oxymonomethyl- oder m-Oxymonoäthylanilin oder deren Salze, oder

4. die aus den oben genannten Diazoverbindungen und α-Naphtylamin oder Monomethyl-, Monoäthyl-, Dimethyl- oder Diäthyl-α-naphtylamin gebildeten Azoverbindungen oder deren Salze mit m-Oxydimethyl- oder m-Oxydiäthylanilin oder deren Salze bei Gegenwart von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, wie Dimethylanilin, α- oder β-Naphtylamin oder Glycerin bei Temperaturen von 150 bis 180° C. mit einander verschmilzt.

Zu Band II, Seite 869: D. R.-P. Nr. 49850 vom 11. Mai 1889. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning. — Verfahren zur Darstellung von Flaveosin.

Ein in die Klasse der Phtaleïne und der Akridine gehöriger Farbstoff, welcher Flaveosin genannt werden soll, wird in folgender Weise erhalten:

I. Darstellung von Diacetyldiamidodiäthylanilinphtaleïn. Die Acetylverbindung des m-Amidodiäthylanilins: $C_6H_4\langle^{N(C_2H_5)_2[1]}_{NH(C_2H_3O)[3]}$, vereinigt sich unter geeigneten Bedingungen mit Phtalsäureanhydrid zu dem schön krystallisirenden

$$C\begin{cases} C_6H_3<^{N(C_2H_5)_2}_{NH.C_2H_3O} \\ C_6H_3<^{NH.C_2H_3O.}_{N(C_2H_5)_2} \\ C_6H_4.CO.O \end{cases}$$

(Diacetyldiamidodiäthylanilinphtaleïn)

Zu seiner Darstellung verfährt man am besten wie folgt: Ein Gemenge von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid, 2 Mol. Acetyl-m-amidodiäthylanilin, 1 Mol. Essigsäureanhydrid, oder ein Gemenge von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid, 3 Mol. Essigsäureanhydrid, 2 Mol. m-Amidodiäthylanilin wird zwei bis drei Stunden auf 140 bis 150° erhitzt. Hierauf wird die gebildete Essigsäure abdestillirt und der harzige Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so das Diacetyldiamidodiäthylanilinphtaleïn: $C_{32}H_{38}N_4O_4$, in Form farbloser Prismen vom Schmelzpunkt 248°, welche sich bei längerem Liegen an der Luft röthlich färben. Der Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter in siedendem Alkohol. Beim Erwärmen mit Mineralsäuren wird das Diacetyldiamidodiäthylanilinphtaleïn verseift, das entstehende Diamidodiäthylanilinphtaleïn geht jedoch hierbei zum grössten Theil unter Ammoniakabspaltung in den Akridinphtaleïnfarbstoff, das „Flaveosin", über.

II. Darstellung des Farbstoffs „Flaveosin". Das Diacetyldiamidodiäthylanilinphtaleïn löst sich in koncentrirter Schwefelsäure leicht farblos auf; erwärmt man diese Lösung auf 150 bis 180°, so beginnt sie plötzlich prachtvoll blaugrün zu fluoresciren und färbt sich grüngelb. Verdünnt man nach dem Erkalten mit Wasser, so erhält man eine rothe Lösung, welche bei weiterem Verdünnen rothgelb wird und grüngelbe Fluorescenz zeigt. Diese Lösung enthält neben dem neuen Farbstoff noch Ammoniak und Essigsäure.

Auch in koncentrirter Salzsäure löst sich das Phtaleïn farblos auf; erhitzt man diese Lösung zum Kochen, so färbt sie sich rasch roth und zeigt beim Verdünnen mit Wasser denselben Farbübergang wie die schwefelsaure Lösung. Auch hier hat die Farbstoffbildung unter Ammoniakabspaltung stattgefunden. Aber auch schon beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren erfolgt Farbstoffbildung unter Ammoniakabspaltung.

Zur Darstellung des Farbstoffs verfahren wir wie folgt: 1 Thl. Diacetyldiamidodiäthylanilinphtaleïn wird in 15 bis 20 Thln. 20procentiger Salzsäure gelöst und die Lösung so lange gekocht, als die rasch auftretende Rothfärbung an Intensität noch zunimmt. Man lässt nun erkalten und scheidet den Farbstoff mittelst Chlornatrium mit oder ohne Chlorzink ab.

Das salzsaure Salz krystallisirt in glänzenden, braungelben Nadeln, das Sulfat in kantharidenglänzenden Prismen. Die aus den Salzen mittelst Soda gefällte Basis stellt goldgelbe, glänzende Blättchen dar.

Das Flaveosin färbt Seide im schwachsauren Bade rothgelb mit prachtvoller, grüngelber Fluorescenz; Wolle und tannirte Baumwolle färbt es rothgelb. Die Färbungen sind ebenso wasch- und lichtecht wie die des Rhodamins.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung des Diacetyldiamidodiäthylanilinphtaleïns: $C_{32}H_{38}N_4O_4$, durch Kondensation von

a) 1 Mol. . . . . Phtalsäureanhydrid mit
2 „ . . . . Acetyl-m-Amidodiäthylanilin mittelst
1 „ . . . . Essigsäureanhydrids;

b) 1 Mol. . . . . Phtalsäureanhydrid mit
2 „ . . . . m-Amidodiäthylanilin mittelst
3 „ . . . . Essigsäureanhydrids.

2. Ueberführung des Diacetyldiamidodiäthylanilinphtaleïns, resp. des Diamidodiäthylanilinphtaleïns in einen gelben Farbstoff, genannt „Flaveosin" durch die Einwirkung Ammoniak entziehender Mittel.

Zu Band II, Seite 765: D. R.-P. Nr. 49853 vom 23. September 1888. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning. — Verfahren zur Darstellung violetter Farbstoffe der Safraningruppe.

Durch gemeinschaftliche Oxydation von 1 Mol. Paraamidodiphenylamin oder Paraamidodiphenylaminsulfosäure oder Paraamidophenylparatolylamin und 2 Mol. eines aromatischen Monamins entstehen Farbstoffe, welche sich durch ihre Löslichkeit auszeichnen.

Hauptsächlich kommen hier Farbstoffe in Betracht, welche durch gleichzeitige Oxydation von einem Molekül Paraamidodiphenylamin oder Paraamidophenylparatolylamin und 2 Mol. o-Toluidin entstehen. Das Verfahren zur Darstellung des Farbstoffs aus p-Amidodiphenylamin und o-Toluidin ist folgendes:

Es werden 8,8 Thle. salzsaures p-Amidodiphenylamin, 12,8 Thle. salzsaures o-Toluidin und 32 Thle. Chlorzink in 4000 Thln. Wasser gelöst und kalt mit einer Lösung von 12 Thln. Natriumbichromat (oder der entsprechenden Menge Braunsteinpaste) versetzt, die Lösung dann zwei Stunden lang auf ca. 90° erhitzt, darauf filtrirt und das Filtrat mit Kochsalz ausgesalzen. Der gefällte Farbstoff wird gepresst und getrocknet. Er ist leicht löslich in Wasser und zieht auf tannirte Baumwolle und Seide mit violetter Farbe auf.

Gleichfalls violette Farbstoffe werden erhalten, wenn man bei dem beschriebenen Verfahren einerseitt das p-Amidodiphenylamin durch p-Amidophenyl-p-tolylamin oder p-Amidodiphenylaminsulfosäure im Verhältniss der Molekulargewichte ersetzt und eventuell andererseits an Stelle von 2 Mol. o-Toluidin, 2 Mol. Anilin oder Xylidin, oder 1 Mol. Sulfanilsäure zusammen mit 1 Mol. o-Toluidin verwendet.

Die soeben erwähnte p-Amidodiphenylsulfosäure wird dargestellt durch Lösen von 1 Thl. p-Amidodiphenylamin in 3 Thln. Schwefelsäure von 66° B., Erhitzen der Lösung auf 170°, Eingiessen des Produkts in Wasser und Abfiltriren der ausgeschiedenen Sulfosäure.

Die im Vorstehenden beschriebenen Farbstoffe dienen namentlich zum „Weissfärben" von Seide und zeichnen sich durch Lichtbeständigkeit vortheilhaft vor den bisher zu diesem Zwecke verwendeten Produkten aus.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung violetter Farbstoffe, darin bestehend, dass man

1. p-Amidodiphenylamin	(1 Mol.)	und 2 Mol.	o-Toluidin,
2. p-Amidodiphenylamin	(1 „)	„ 2 „	Anilin,
3. p-Amidodiphenylamin	(1 „)	„ 2 „	Xylidin,
4. p-Amidophenyl-p-tolylamin	(1 „)	„ 2 „	o-Toluidin,
5. p-Amidodiphenylaminsulfosäure	(1 „)	„ 2 „	„
6. p-Amidodiphenylaminsulfosäure	(1 „)	mit 1 „	Sulfanilsäure
		und 1 „	o-Toluidin

einer gemeinschaftlichen Oxydation unterwirft unter Anwendung von Braunstein oder Chromsäure.

Zu Band I, Seite 580: D. R.-P. Nr. 49857 vom 13. Januar 1889. — Dr. Otto N. Witt. — Verfahren zur Darstellung von Amido-β-naphtol- und -α-β-dioxynaphtalindisulfosäure.

Sulfosäuren des benachbarten α-β-Dioxynaphtalins (β-Hydronaphtochinons) sind bis jetzt nicht bekannt gewesen. Disulfosäuren dieses Körpers lassen sich auf nachfolgende Weise leicht und glatt gewinnen.

Wenn man die aus einer der beiden bekannten Disulfosäuren R und G des β-Naphtols oder aus einem Gemisch derselben mit Hülfe beliebiger Diazoverbindungen in bekannter Weise hergestellten Azofarbstoffe mittelst saurer Zinnchlorürlösung reducirt, so erhält man eine farblose Lösung, welche neben dem zur Diazotirung benutzten, bei der Reduktion regenerirten Amin das saure Natriumsalz einer Amido-β-naphtoldisulfosäure enthält, welches aus dieser Lösung durch Zusatz von Kochsalz in krystallisirter Form abgeschieden werden kann.

Beispiel: 40 kg des unter dem Namen „Orange G" im Handel bekannten Natriumsalzes der Anilinazo-β-naphtoldisulfosäure werden in 250 Liter siedenden Wassers gelöst. Zu dieser Lösung fügt man die warme Auflösung von 45 kg Zinnchlorür in 50 Liter Salzsäure (spec. Gew. 1,19), worauf alsbald völlige Entfärbung der Flüssigkeit eintritt. Löst man in der erhaltenen farblosen Lösung 60 kg Kochsalz auf, so scheidet sich alsbald das saure Natriumsalz der Amidonaphtoldisulfosäure: $C_{10}H_4\begin{cases}NH_2\\OH\\SO_3H\\SO_3Na\end{cases}$, in weissen Krystallen ab, welche gesammelt und getrocknet werden können.

Dieses Salz erleidet, wenn man es in siedendem Wasser auflöst und die Lösung kurze Zeit im Sieden erhält, eine molekulare Umlagerung, welche durch nachfolgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$C_{10}H_4\begin{cases}NH_2\\OH\\SO_3H\\SO_3Na\end{cases} + H_2O = C_{10}H_4\begin{cases}OH\\OH\\SO_3NH_4\\SO_3Na\end{cases},$$

d. h. das saure Natriumsalz der Amido-β-naphtoldisulfosäure verwandelt sich unter Wasseraufnahme in das neutrale Natriumammoniumsalz der entsprechenden Dioxynaphtalindisulfosäure; und zwar treten sämmtliche beschriebenen Erscheinungen in ganz gleicher Weise ein, ob nun ein Derivat der einen oder der anderen der beiden bekannten Naphtoldisulfosäuren oder ein Gemisch beider als Ausgangsprodukt zur Anwendung kam.

Die entstandenen Disulfosäuren des Dioxynaphtalins sind ausserordentlich leicht löslich. Behufs ihrer Verwendung ist eine Abscheidung gar nicht erforderlich, sondern die durch Aufkochen der Amidonaphtolverbindung mit

Wasser erhaltene Lösung kann direkt benutzt werden. Diese Benutzung gründet sich darauf, dass diese Lösung fast in allen Eigenschaften einer Auflösung von Tannin entspricht und sich in Folge dessen zu allen Anwendungen eignet, für welche bisher Tannin benutzt wurde. Sie fällt z. B. eine mit Essigsäure leicht angesäuerte Leimlösung und lässt sich daher zum Gerben thierischer Häute benutzen. Sie fällt ferner die Auflösungen aller basischen Anilinfarbstoffe und kann daher in der Färberei und namentlich im Baumwolldruck statt des Tannins als Beize angewendet werden. Aus diesem Grunde sollen die Disulfosäuren des α-β-Dioxynaphtalins als „Naphtotannine" bezeichnet werden.

Patentansprüche: 1. Die Bereitung der sauren Natriumsalze der Amido-β-naphtoldisulfosäuren durch Reduktion der entsprechenden Azofarbstoffe (Orange G, Ponceau 2G, Orange III, Ponceau GT, Ponceau RT, Ponceau G, Scharlach G, Ponceau 2R, Ponceau 3R, Phenetolroth, Coccinin B, Kresolroth, Krystallponceau, Echtroth B, Bordeaux G und B, Thiorubin, Neucoccin, Echtroth D, Benzidinblau) mit saurer Zinnchlorürlösung und Abscheidung des gebildeten Produkts mit Kochsalz.

2. Die Herstellung von Salzen der Disulfosäuren des α-β-Dioxynaphtalins durch Kochen der in Anspruch 1 erwähnten sauren Natriumsalze mit Wasser.

Zu Band II, Seite 65: D. R.-P. Nr. 49872 vom 30. Mai 1889. — Dr. Otto N. Witt. — Verfahren zur Darstellung von Metallbeizen färbenden Azofarbstoffen aus β-Naphtohydrochinonsulfosäure.

Lässt man Diazoverbindungen in Gegenwart von Acetaten oder anderen zu diesem Zweck gebräuchlichen Salzen auf die α-β-Dioxynaphtalin-β-monosulfosäure (im Nachfolgenden kurz als β-Naphtohydrochinonsulfosäure bezeichnet) einwirken, so erfolgt in den meisten Fällen Einwirkung unter Bildung von Azofarbstoffen. Diese Beobachtung ist neu und steht im Widerspruch mit dem, was nach den herrschenden Anschauungen über die Bildung solcher Farbstoffe zu erwarten war. Die entstehenden Farbstoffe zeichnen sich dadurch vor den bisher bekannten Azofarbstoffen aus, dass zu ihrer Befestigung auch auf der thierischen Faser mit Vortheil Metallbeizen verwendet werden können. Namentlich auf mit Chromoxyd vorgebeizter Wolle werden auf diese Weise schöne und sehr echte violette bis blaue Töne erhalten.

Die nachfolgenden Kombinationen wurden bezüglich ihrer Bildung und Verwendung als vortheilhaft erkannt:

1. Durch Vereinigung der aus 173 Thln. Sulfanilsäure in bekannter Weise erhaltenen Diazobenzolsulfosäure mit 257 Thln. β-naphtohydrochinonsulfosaurem Ammoniak in kalter wässeriger Lösung unter Zusatz von essigsaurem Kalk wird ein Farbstoff erhalten, dessen rothe Lösung gechromte Wolle aus schwach mit Essigsäure angesäuertem Bade in rothvioletten Tönen anfärbt.

2. Durch Vereinigung der aus 223 Thln. Piria'scher Naphthionsäure erhaltenen Diazonaphtalinsulfosäure mit 257 Thln. β-naphtohydrochinonsulfosaurem Ammoniak in kalter, wässeriger Lösung unter Zusatz von Natriumacetat wird ein Farbstoff erhalten, dessen karminrothe Lösung gechromte Wolle aus schwach essigsaurem Bade blaugrau bis tief violett färbt.

3. In gleicher Weise wird aus der schwer löslichen, durch direkte Sulfurirung von β-Naphtylamin entstehenden β-Naphtylamin-α-monosulfosäure, von welcher 223 Thle. in die Diazoverbindung übergeführt und mit 257 Thln. β-Naphtohydrochinonsulfosäure in kalter, wässeriger Lösung unter Zusatz von essigsaurem Kalk kombinirt werden, ein Farbstoff erhalten, dessen karminrothe Lösung gechromte Wolle aus schwach essigsaurem Bade rein grau bis grauviolett färbt.

4. Aus 223 Thln. der sogenannten Brönner'schen β-Naphtylamin-β-sulfosäure wird durch Ueberführung derselben in die Diazoverbindung und Kombination mit 257 Thln. β-naphtohydrochinonsulfosaurem Ammoniak in kalter, wässeriger Lösung bei Gegenwart von essigsaurem Kalk ein Farbstoff erhalten, dessen karminrothe Lösung gechromte Wolle aus essigsaurem Bade schiefergrau bis blauviolett färbt.

5. Durch Verwendung von β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure in genau gleicher Weise und gleichen Mengenverhältnissen wird ein Farbstoff erhalten, dessen karminrothe Lösung gechromte Wolle aus essigsaurem Bade röthlichgrau bis violett färbt.

6. Durch Diazotirung von 303 Thln. der nach D. R.-P. Nr. 27 346 erhaltenen Naphtylamindisulfosäure und Kombination mit 257 Thln. β-naphtohydrochinonsulfosaurem Ammoniak in wässeriger, kalter Lösung unter Zusatz von Natriumacetat wird ein Farbstoff erhalten, dessen bläulichrothe, wässerige Lösung gechromte Wolle aus schwach essigsaurem Bade rothgrau bis violett färbt.

7. Wird in vorstehender Vorschrift die Naphtylamindisulfosäure des D. R.-P. Nr. 27 346 durch die gleiche Menge der Naphtylamindisulfosäure des D. R.-P. Nr. 41 957 ersetzt, so entsteht ein Farbstoff, dessen bläulichrothe Lösung gechromte Wolle aus essigsaurem Bade graublau bis indigoblau färbt.

Patentansprüche: 1. Die Herstellung eines Metallbeizen färbenden Azofarbstoffs aus Sulfanilsäure und β-Naphtohydrochinonsulfosäure.

2. Die Herstellung eines Metallbeizen anfärbenden Azofarbstoffs aus Naphthionsäure und β-Naphtohydrochinonsulfosäure.

3. Die Herstellung eines Metallbeizen färbenden Azofarbstoffs aus der schwer löslichen, durch direkte Sulfurirung von β-Naphtylamin herstellbaren β-Naphtylamin-α-monosulfosäure und β-Naphtohydrochinonsulfosäure.

4. Darstellung eines Metallbeizen färbenden Azofarbstoffs aus der sogenannten Brönner'schen β-Naphtylamin-β-monosulfosäure und β-Naphtohydrochinonsulfosäure.

5. Darstellung eines Metallbeizen färbenden Azofarbstoffs aus der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure und β-Naphtohydrochinonsulfosäure.

6. Darstellung eines Metallbeizen färbenden Azofarbstoffs aus der Naphtylamindisulfosäure des D. R.-P. Nr. 27 346 und β-Naphtohydrochinonsulfosäure.

7. Darstellung eines Metallbeizen färbenden Azofarbstoffs aus der Naphtylamindisulfosäure des D. R.-P. Nr. 41 957 und β-Naphtohydrochinonsulfosäure.

Zu Band II, Seite 1136: D. R.-P. Nr. **49 950** vom 2. September 1888; 3. Zusatz zum Patent Nr. 46 804. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. — Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gelb- bis rothbraunen, direkt ziehenden Azofarbstoffen.

In den Patentschriften Nr. 46804, Nr. 47066 und Nr. 47067 sind gelb- bis braunrothe, direkt ziehende Azofarbstoffe beschrieben, welche durch Kombination von Diazo- resp. Tetrazoverbindungen mit den im Handel unter dem Namen „Bismarckbraun" bekannten Farbstoffen entstehen.

Die Tetrazoverbindungen lassen sich auch mit einem Molekül Bismarckbraun zu sogenannten Zwischenprodukten vereinigen, welche durch die eine noch freie Diazogruppe befähigt sind, sich mit einem Molekül eines Amins, Phenols, deren Sulfo- oder Karbonsäuren zu direkt ziehenden Farbstoffen zu verbinden.

Dieses Verfahren, mit dessen Hülfe die verschiedensten Nüancen von Gelbbraun bis Rothbraun und Violett erzielt werden, kann jedoch vortheilhafter in der Weise umgeändert werden, dass man zunächst die Amine, Phenole, deren Sulfo- und Karbonsäuren mit den Tetrazoverbindungen zu Zwischenprodukten vereinigt, und dieselben dann auf 1 Mol. der im Handel unter dem Namen Bismarckbraun bekannten Farbstoffe einwirken lässt.

Das Verfahren zur Darstellung der neuen gelb bis rothbraunen und violetten, direkt färbenden Azofarbstoffen ist folgendes.

Die mit den Tetrazoverbindungen und 1 Mol. eines Amins, Phenols, deren Sulfo- oder Karbonsäuren gebildeten Zwischenprodukte werden mit einem Ueberschuss einer wässerigen Lösung von Bismarckbraun versetzt und das durch Soda alkalisch gemachte Gemisch aufgekocht.

Zur Entfernung des nicht in Reaktion getretenen Bismarckbrauns wird angesäuert und die abgeschiedene Farbstoffsäure entweder abfiltrirt, dann in Alkali aufgelöst, ausgesalzen etc., oder nach dem Abfiltriren und Trocknen mit einer entsprechenden Menge Alkali vermengt.

Diejenigen Farbstoffe, welche sich von Zwischenprodukten herleiten, die keine Sulfo- oder Karboxylgruppe enthalten, sind in Wasser unlöslich und können durch Sulfuriren auf bekannte Weise wasserlöslich gemacht werden.

Beispiele: I. Farbstoff aus Benzidin + 1 Mol. α-Naphtolmonosulfosäure + 1 Mol. Bismarckbraun. a) Eine auf bekannte Weise erhaltene Tetrazodiphenylchloridlösung, welche 10 kg Nitritgehalt entspricht, wird in eine schwach essigsauer gehaltene Lösung von 16 kg α-Naphtolmonosulfosäure eingetragen, das nach kurzer Zeit gebildete Zwischenprodukt zu einer Lösung von 40 kg 50procentiger Bismarckbraunpaste, in 100 Liter Wasser gelöst, gegeben, und das Gemisch nach Zusatz von Soda bis zur alkalischen Reaktion aufgekocht.

Um den gebildeten Farbstoff von dem überschüssigen, nicht in Reaktion getretenen, durch das Kochen mit Soda ausgefällten Bismarckbraun zu trennen, wird filtrirt und der neue Farbstoff durch Aussalzen auf bekannte Weise isolirt. In diesem Beispiel kann zur Erzielung ähnlicher Farbstoffe die α-Naphtolmonosulfosäure durch eines der unten aufgeführten Phenole ersetzt werden. Leichter lösliche Farbstoffe dagegen werden erhalten, wenn an Stelle des Bismarckbrauns ein eine Sulfogruppe enthaltendes Bismarckbraun zur Verwendung gelangt. In diesem Falle verfährt man in folgender Weise:

b) Das oben beschriebene Zwischenprodukt von Benzidin und α-Naphtolmonosulfosäure wird in eine durch Soda alkalisch gehaltene Lösung von 25 kg Bismarckbraun eingetragen, aufgekocht und der in Lösung gegangene Farbstoff nach Filtration auf bekannte Weise durch Aussalzen erhalten.

Das Benzidin kann durch eine äquivalente Menge Tolidin oder Diamidodiphenoläther ersetzt werden. Man gelangt so zu folgenden Farbstoffen:

	Benzidin + 1 Mol. Bismarck-braun	Tolidin + 1 Mol. Bismarck-braun	Diamido-diphenol-äther + 1 Mol. Bismarck-braun
1 Mol. Salicylsäure	gelbbraun	gelbbraun	braun
1 „ α-Naphtolmonosulfosäure	braun	braun	braunviolett
1 „ β-Naphtolmonosulfosäure	„	„	„
1 „ α-Naphtoldisulfosäure	braunroth	„	violett
1 „ β-Naphtoldisulfosäure	„	„	„

II. Farbstoff aus Tolidin + 1 Mol. Naphthionsäure + 1 Mol. Bismarckbraun. Eine 10 kg Nitritgehalt entsprechende Lösung von Tetrazoditolylchlorid wird in eine essigsaure Lösung von 16 kg α-Naphthionsäure eingetragen und das nach einigem Stehen gebildete Zwischenprodukt zu einer Lösung von 40 kg 50 procentiger Bismarckbraunpaste, in 100 Liter Wasser gelöst, gegeben, mit Soda alkalisch gemacht und aufgekocht.

Die so erhaltene Lösung des Farbstoffs wird heiss filtrirt; beim Erkalten scheidet sich derselbe in glänzenden Kryställchen ab.

In diesem Beispiel können in der verschiedensten Weise zur Erzielung gleicher Nüancen die einzelnen Komponenten ersetzt werden, nämlich Tolidin durch Benzidin, Dianisidin, andererseits α-Naphthionsäure durch die unten aufgeführten Amidosäuren.

Leichter lösliche Produkte dagegen werden erhalten, wenn das Bismarckbraun durch ein eine Sulfogruppe enthaltendes Bismarckbraun ersetzt wird.

In diesem Falle ist das Verfahren wie im Beispiel I b.

Das gebildete Zwischenprodukt wird in eine alkalische Lösung des Bismarckbrauns eingetragen und nach dem Aufkochen, Filtriren etc. auf bekannte Weise durch Aussalzen isolirt.

Man gelangt so zu folgenden Farbstoffen:

	Benzidin + 1 Mol. Bismarck-braun	Tolidin + 1 Mol. Bismarck-braun	Diamido-diphenol-äther + 1 Mol. Bismarck-braun
1 Mol. Sulfanilsäure	gelbbraun	gelbbraun	braun
1 „ Naphthionsäure	ziegelroth	rothbraun	„
1 „ β-Naphthionsäure	„	„	„
1 „ α-Naphtylamindisulfosäure	roth	braunroth	braunroth
1 „ β-Naphtylamindisulfosäure	„	„	„

Unlösliche Farbstoffe werden erhalten, wenn bei Verwendung der oben angeführten Tetrazoverbindungen dieselben zur Darstellung von Zwischenprodukten auf keine Sulfo- oder Karboxylgruppe enthaltende Amine und Phenole einwirken und sie dann zur Bildung der Farbstoffe mit einem keine Sulfogruppe enthaltenden Bismarckbraun kombinirt werden. Diese in Wasser unlöslichen Produkte können auf bekannte Weise durch Sulfuriren wasserlöslich gemacht werden.

Schwer lösliche Farbstoffe erhält man, wenn auf die oben genannten Zwischenprodukte für das Bismarckbraun die Sulfogruppe enthaltendes Bismarckbraun zur Verwendung gelangt.

III. Sulfurirter Farbstoff aus Dianisidin + 1 Mol. Naphtylamin + 1 Mol. Bismarckbraun. In eine 10 kg Nitritgehalt entsprechende Lösung von Diamidodiphenoläther wird eine salzsaure Lösung von 10 kg α-Naphtylamin eingetragen, das Gemisch zur schnelleren Bildung des Zwischenprodukts durch Hinzugeben von essigsaurem Natron essigsauer gemacht und nach einstündigem Stehen eine Lösung von 40 kg 50procentiger Bismarckbraunpaste in 100 Liter Wasser gegeben. Es wird alkalisch gemacht und aufgekocht. Durch Ansäuern und Abfiltriren erhält man den spritlöslichen Farbstoff, der nach sorgfältigem Trocknen auf bekannte Weise durch Sulfuriren wasserlöslich gemacht wird.

In diesem Beispiel kann a) der Diamidodiphenoläther durch Benzidin, Tolidin, b) das α-Naphtylamin durch eins der unten aufgeführten Amine und Phenole, und c) Bismarckbraun durch ein sulfurirtes Bismarckbraun ersetzt werden.

Man erhält so folgende sulfurirte Farbstoffe:

	Benzidin + 1 Mol. Bismarck-braun	Tolidin + 1 Mol. Bismarck-braun	Dianisidin + 1 Mol. Bismarck-braun
1 Mol. α-Naphtylamin	rothbraun	braun	braun
1 „ β-Naphtylamin	„	„	„
1 „ Phenol	gelbbraun	gelbbraun	gelbbraun
1 „ α-Naphtol	braun	braun	braun
1 „ β-Naphtol	„	„	„

Leicht lösliche, gelbbraune bis rothbraune und violette Farbstoffe werden erhalten, wenn an Stelle der bis jetzt verwendeten Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Dianisidin Sulfosäuren von Paradiaminen angewendet werden.

In diesem Falle führen auch diejenigen Zwischenprodukte, welche mit Aminen und Phenolen, die keine Sulfo- oder Karboxylgruppe enthalten, erhalten werden, direkt zu löslichen Produkten.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffe ist dasselbe, wie in den obigen Beispielen ausführlich beschrieben ist.

IV. Farbstoff aus Benzidindisulfosäure + 1 Mol. α-Naphtylamin + 1 Mol. Bismarckbraun. Zu der 10 kg Nitritgehalt entsprechenden

Tetrazoverbindung von Benzidindisulfosäure werden 10 kg einer salzsauren Lösung von α-Naphtylamin gegeben, das Gemisch durch essigsaures Natron essigsauer gemacht und das gebildete Zwischenprodukt in eine Lösung von 40 kg 50procentiger Bismarckbraunpaste in 100 Liter Wasser eingetragen.

Es wird, nachdem mit Soda alkalisch gemacht worden ist, aufgekocht und der in Lösung gegangene Farbstoff nach Filtration durch Aussalzen erhalten. Zur Erzielung desselben Effekts kann in diesem Beispiele die Tetrazoverbindung durch diejenige von Benzidinsulfondisulfosäure, Diamidostilbendisulfosäure, das α-Naphtylamin durch eines der unten aufgeführten Amine, Phenole, deren Sulfo- und Karbonsäuren ersetzt werden.

Man erhält so folgende Resultate:

	Benzidindisulfosäure + 1 Mol. Bismarckbraun	Benzidinsulfondisulfosäure + 1 Mol. Bismarckbraun	Diamidostilbendisulfosäure + 1 Mol. Bismarckbraun
1 Mol. Sulfanilsäure	braun	braunroth	braun
1 „ α-Naphtylamin	violett	„	violett
1 „ β-Naphtylamin	rothbraun	braun	rothbraun
1 „ α-Naphthionsäure	roth	rothbraun	blauroth
1 „ β-Naphthionsäure	„	„	roth
1 „ α-Naphtylamindisulfosäure .	braun	braun	braun
1 „ β-Naphtylamindisulfosäure .	„	„	„
1 „ Phenol	gelbroth	gelbroth	gelbroth
1 „ Salicylsäure	„	orange	gelbbraun
1 „ α-Naphtol	violett	rothbraun	violett
1 „ β-Naphtol	„	violett	„
1 „ α-Naphtolmonosulfosäure . .	rothbraun	„	rothviolett
1 „ β-Naphtolmonosulfosäure . .	„	„	„
1 „ α-Naphtoldisulfosäure	rothviolett	„	braunviolett
1 „ β-Naphtoldisulfosäure	„	braunroth	„

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gelb- bis rothbraun und violett färbenden, direkt ziehenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man an Stelle der im Hauptpatent Nr. 46 804 und dessen 1. und 2. Zusatzpatenten Nr. 47 066 und 47 067 angegebenen Einwirkung der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Benzidinsulfon, Tolidin, Tolidinsulfon, Diamidodiphenoläther, Diamidostilben, Paraphenylendiamin und deren Sulfosäuren auf 2 Mol. der im Handel unter dem Namen Bismarckbraun bekannten Farbstoffe, hier

1. die Tetrazoverbindungen der oben genannten Diamine mit 1 Mol. der folgenden Amine, Phenole, deren Sulfo- oder Karbonsäuren: m-Phenylen-

diamin, Sulfanilsäure, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, α-Naphtylaminmonosulfosäure, β-Naphtylaminmonosulfosäure, α-Naphtylamindisulfosäure, β-Naphtylamindisulfosäure, Phenol, Salicylsäure, α-Naphtol, β-Naphtol, α-Naphtolmonosulfosäure, β-Naphtolmonosulfosäure, α-Naphtoldisulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure zu Zwischenprodukten vereinigt und dieselben auf 1 Mol. der im Handel unter dem Namen Bismarckbraun bekannten Farbstoffe einwirken lässt, wobei jedoch das vorliegende Verfahren, soweit es die der D. R.-P. Nr. 39096, 40954, 41095, 43493 und 40575 betrifft, nur unter Licenz dieser Patente ausgeführt werden soll.

2. Verfahren zur Ueberführung der im Anspruch 1 erwähnten spritlöslichen Farbstoffe in wasserlösliche, mit Hülfe einer der bekannten Sulfurirungsmethoden.

Zu Band II, Seite 1180: D. R.-P. Nr. 49966 vom 23. Oktober 1888; Zusatz zum Patent Nr. 48802. — Carl Bennert. — Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen, grünen Farbstoffs aus dem Farbkörper des Patents Nr. 48802.

In der Patentschrift Nr. 48802 ist ein Verfahren zur Darstellung eines neuen schwefelhaltigen, grünen, organischen Farbkörpers, genannt „Naphtylthiazin", beschrieben, welchen man durch Einwirkung von Schwefel auf α-Nitronaphtalin erhält.

Um diesen Farbkörper in eine zum Färben und Drucken taugliche Form zu bringen, wird derselbe mit geeigneten sulfurirenden Mitteln behandelt und in Naphtylthiazinsulfosäuren übergeführt. Die so erhaltenen Naphtylthiazinsulfosäuren sind in Wasser oder Alkali löslich und färben Wolle in saurem Bade olivgrün. Die Farbe zeichnet sich durch Lichtechtheit und nach Dämpfen auch durch grosse Seifenechtheit aus.

Beispiel: 1 Gewthl. Naphtylthiazin wird in 4 Gewthln. Schwefelsäure, welche ungefähr 20 Proc. Schwefeltrioxyd enthält, gelöst und langsam auf 40° C. erwärmt. Nach einiger Zeit ist die Sulfurirung beendet, was man leicht durch Auflösen einer Probe in möglichst wenig verdünnter Alkalilösung erkennt.

Das Sulfurirungsgemisch wird dann in ungefähr fünf Volumtheile Wasser gegossen und das so ausgeschiedene Rohprodukt abfiltrirt.

Die so erhaltene Sulfosäure ist in kaltem Wasser leicht löslich; wenig löslich jedoch in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser. Durch Lösen in verdünntem Alkali und Fällen mit Kochsalz wird sie gereinigt; die Fällung wird dabei am besten in der Siedehitze ausgeführt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen, grünen Farbstoffs aus dem nach dem Verfahren des Hauptpatents erhaltenen Farbkörpers durch Sulfuriren des letzteren.

Zu Band II, Seite 803: D. R.-P. Nr. 49969 vom 7. Februar 1889. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. — Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher, indulinartiger Farbstoffe.

Werden p-Phenylendiamin und p-Toluylendiamin mit schwach organischen Oxydationsmitteln zusammengeschmolzen, so werden dieselben zu

leicht löslichen, grünblauen Farbstoffen oxydirt. Als Oxydationsmittel lassen sich Chloranil, Dichlornaphtochinon, Chinon und Naphtochinonimid vortheilhaft verwenden.

Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen indulinartigen Farbstoffe ist folgendes: 3 kg p-Phenylendiamin werden mit 1 kg Chloranil auf 150° erhitzt und die Temperatur allmählich auf 170 bis 180° gesteigert. Es ist die Bildung des Farbstoffs vollendet, sobald sich eine Probe in verdünnter Salzsäure mit grünblauer Farbe löst. Die erkaltete Schmelze wird gemahlen, durch Auskochen mit Wasser von überschüssigem, nicht in Reaktion getretenem p-Phenylendiamin befreit, in verdünnter Salzsäure gelöst und aus dem Filtrat durch Aussalzen isolirt.

Toluylendiamin führt zu einem etwas rothstichigen Produkt. An Stelle des Chloranils lassen sich mit demselben Effekt auch die oben aufgezählten Oxydationsmittel anwenden.

Ersetzt man das p-Phenylendiamin, resp. dessen Homologen durch deren Monosubstitutionsprodukte, so erhält man in gleicher Weise wasserlösliche Produkte von fast gleicher Nüance wie die oben beschriebenen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher, indulinartiger Farbstoffe, darin bestehend, dass man p-Phenylendiamin und p-Toluylendiamin mit Chinon, Chloranil, Dichlornaphtochinon und Naphtochinonimid bei 150 bis 180° zusammen schmilzt.

Zu Band II, Seite 505: D. R.-P. Nr. 49970 vom 26. Februar 1889. — Joh. Rud. Geigy. — Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Triphenylmethanfarbstoffe.

Die Erfindung bezweckt die Synthese von Trikarbonsäuren des Aurins und seiner Homologen durch gemeinsame Oxydation von Salicylsäure oder β-Kresotinsäure (aus o-Kresol) und einem der folgenden Methanderivate, wie Methylalkohol, Formaldehyd, Methylal, Dioxydiphenylmethandikarbonsäure, Dioxyditolylmethandikarbonsäure in Lösung von koncentrirter Schwefelsäure vermittelst salpetriger Säure.

I. Darstellung von Aurintrikarbonsäure. Beispiel 1. 2 Thle. Salicylsäure werden in 15 Thln. koncentrirter Schwefelsäure und 4 Thln. Methylalkohol aufgelöst und in die auf 60 bis 70° erwärmte Mischung $1^1/_2$ Thle. festes Natriumnitrit eingetragen. Unter Schäumen und Stickoxydentwickelung färbt sich die Lösung tief gelbroth und nimmt schliesslich einen grünlichen Metallglanz an. Durch Eingiessen in Wasser wird der gebildete Farbstoff in rothen Flocken gefällt, zur Reinigung mit Wasser ausgekocht, in Natronlauge gelöst und diese Lösung erwärmt, bis sie eine rein karminrothe Farbe angenommen hat, und hierauf der Farbstoff mit Salzsäure wieder ausgefällt. Derselbe stellt ein rothes, grünlich glänzendes Pulver dar, das sich in Natronlauge mit karminrother, in Ammoniak mit brauner Farbe löst und aus diesen Lösungen wohl durch Mineralsäuren, nicht aber durch Essigsäure gefällt wird. Mit Metalloxyden bildet er lebhaft gefärbte Lacke, von denen der rothviolette Chromlack durch seine Seifenechtheit sich auszeichnet.

Beispiel 2. 1 Thl. festes Natriumnitrit wird in 10 Thln. koncentrirter Schwefelsäure gelöst, in die erhaltene Nitrose 2 Thle. Salicylsäure eingetragen, worauf man unter Rühren 0,5 Thle. einer 30 procentigen Formaldehydlösung

oder 0,4 Thle. Methylal zufliessen lässt. Die weitere Verarbeitung ist die nämliche wie in Beispiel 1.

II. Darstellung der Dioxydiphenyl- und Dioxyditolylmethandikarbonsäure. 2 Thle. Salicylsäure und 1 Thl. 30procentiger roher Formaldehyd (oder die entsprechende Menge Methylal) werden mit 8 Thln. koncentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die feinen Nadeln der Salicylsäure sich in ein schweres, sandiges Pulver, die Dioxydiphenylmethandikarbonsäure, verwandelt haben. Dieselbe wird abfiltrirt und zur Reinigung mit Wasser ausgekocht.

Dioxydiphenylmethandikarbonsäure bildet ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver, welches unter Aufschäumen bei 238° C. schmilzt. Sie löst sich in kochendem Wasser kaum, leicht dagegen in Alkohol und Aether.

Dioxyditolylmethandikarbonsäure wird in gleicher Weise aus o-Kresotinsäure und Formaldehyd dargestellt und unterscheidet sich von ihren niederen Homologen durch den höheren Schmelzpunkt, der bei 200° C. liegt, und durch die geringere Löslichkeit in Alkohol und Aether.

III. Darstellung von Monomethylaurintrikarbonsäure. 14 Thle. pulverisirte Dioxydiphenylmethandikarbonsäure werden mit 7 Thln. β-Kresotinsäure gut gemischt und in Nitrose aus 90 Thln. koncentrirter Schwefelsäure und 7 Thln. Natriumnitrit eingetragen. Nach Bildung des Farbstoffs wird derselbe durch Eingiessen der schwefelsauren Lösung in Wasser gefällt und durch wiederholtes Auskochen mit Wasser gereinigt.

IV. Darstellung von Dimethylaurintrikarbonsäure. 14 Thle. Dioxyditolylmethandikarbonsäure werden mit 7 Thln. Salicylsäure gemischt, in Nitrose aus 90 Thln. Schwefelsäure und 7 Thln. Natriumnitrit eingetragen und wie im vorigen Beispiel weiter behandelt.

V. Darstellung von Trimethylaurintrikarbonsäure. Dieselbe ist der von Aurintrikarbonsäure ganz analog, nur dass man an Stelle der im Beispiel 1 und 2 angewendeten Salicylsäure β-Kresotinsäure nimmt.

Die nach III., IV., V. dargestellten Homologen der Aurintrikarbonsäure unterscheiden sich von dieser durch eine mit steigendem Molekulargewicht zunehmende dunklere Farbe, die sich auch in den Ammoniaksalzen der für Druck geeignetsten Form dieser Farbstoffe deutlich zeigt. Ebenso geht die Nüance des Chromlacks mit Zunahme der Methylgruppen stufenweise von Roth- in Blauviolett über.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Trikarbonsäuren des Aurins und seiner Homologen durch gemeinsame Oxydation von Salicylsäure oder β-Kresotinsäure (o-Homosalicylsäure) mit einem der folgenden Körper: Methylalkohol, Methylal, Formaldehyd, Dioxydiphenylmethandikarbonsäure, Dioxyditolylmethandikarbonsäure in Lösung von koncentrirter Schwefelsäure vermittelst salpetriger Säure und Ueberführung der so erhaltenen Farbstoffe in ihre Ammonsalze.

Zu Band II, Seite 65: D. R.-P. Nr. 49979 vom 3. Februar 1889. — Dr. Otto N. Witt. — Verfahren zur Darstellung von Metallbeizen färbenden Azofarbstoffen aus α-β-Dioxynaphtalin.

Dieses Verfahren beruht auf der neuen und unerwarteten Beobachtung, dass das Ortho-(α-β-)dioxynaphtalin (β-Naphtohydrochinon) dem sogenannten

Griess'schen Gesetz nicht folgt, sondern im Widerspruch mit demselben, mit Diazoverbindungen normal reagirend, Azofarbstoffe liefert.

Diese Farbstoffe sind orangerothe oder braun gefärbte Substanzen, welche sich aber, zum Unterschiede von allen bisher bekannten Azofarbstoffen, mit den Metalloxyden der Eisengruppe, ganz besonders aber mit Chromoxyd und basischen Chromsalzen zu rothen bis blauvioletten Lacken vereinigen, wodurch ihnen vollkommen neue Anwendungsgebiete in der Färberei und dem Zeugdruck gesichert werden, zumal da diese Lacke sich durch hervorragende Echtheit auszeichnen.

Die Fähigkeit, Metallbeizen anzufärben, kommt allen Azoderivaten des α-β-Dioxynaphtalins zu. Es hat sich indessen gezeigt, dass diejenigen, welche eine oder mehrere Sulfogruppen enthalten, sich hauptsächlich zum Drucken und Färben auf Wolle eignen, während die nicht sulfurirten zur Anwendung auf Baumwolle geeigneter sind.

A. Baumwollfarbstoffe. Diese können aus beliebigen Salzen von Diazoverbindungen hergestellt werden, indem man sie im Verhältniss gleicher Moleküle auf eine wässerige, mit Natriumacetat oder anderen schwach alkalisch wirkenden Salzen versetzte Lösung von α-β-Dioxynaphtalin einwirken lässt, wofür die nachstehenden Beispiele als typisch gelten können.

I. Die aus 93 Gewthln. Anilin, 200 Thln. 37 procentiger, wässeriger Salzsäure und 69 Thln. Natriumnitrit in bekannter Weise bereitete Lösung von Diazobenzolchlorid wird zu der kalt gehaltenen wässerigen Lösung von 160 Thln. α-β-Dioxynaphtalin und 150 Thln. krystallisirtem Natriumacetat hinzugefügt. Es scheidet sich der Farbstoff sofort als brauner Niederschlag ab. Derselbe ist in kaltem Wasser kaum, in siedendem spärlich löslich. Er färbt Baumwolle unter Mitwirkung von Thonerdebeize röthlichviolett, mit Chrombeize tiefviolett.

II. In derselben Weise wird aus 140 Gewthln. Paranitranilin, 200 Thln. Salzsäure, 69 Thln. Natriumnitrit, 160 Thln. α-β-Dioxynaphtalin und 150 Thln. Natriumacetat ein Farbstoff als orangebrauner Niederschlag erhalten, welcher Baumwolle mit Hülfe von Thonerdebeize bläulichroth, mit Chrombeize bordeauxroth anfärbt.

In derselben Weise können aus anderen nicht sulfurirten Diazoverbindungen, wie z. B. Diazophenolchlorid, den Diazonaphtalinchloriden, Tetrazodiphenylchlorid, Diazoazobenzolchlorid u. a. m., Farbstoffe erhalten werden, welchen allen die Verbindungsfähigkeit mit Metallbeizen gemeinsam ist. Alle diese Farbstoffe vereinigen sich mit Alkalibisulfiten zu lockeren Molekularverbindungen.

B. Wollfarbstoffe. Lässt man die verschiedenen, von aromatischen Amidosulfosäuren sich ableitenden Diazoverbindungen auf α-β-Dioxynaphtalin einwirken, so erhält man wasserlösliche Azofarbstoffe, welche auf gebeizter Baumwolle schlecht ziehen, dagegen sich in hohem Grade zur Erzielung echter Färbungen auf Wolle eignen.

Die nachstehend beschriebenen Darstellungsmethoden sind typische Beispiele:

I. Trägt man in die kalte, wässerige Lösung von 160 Thln. α-β-Dioxynaphtalin und 150 Thln. Natriumacetat die wässerige Anschlämmung von 184 Thln. Diazobenzolsulfosäure (aus Sulfanilsäure bereitet) ein, so erhält man eine orangerothe Lösung, aus welcher der gebildete Farbstoff ausgesalzen werden kann. Derselbe färbt ungebeizte Wolle orange, dagegen

Wolle, welche vorher in bekannter Weise mit Alaun angesotten wurde, aus siedendem Bade granatroth, mit Chromsalzen angesottene Wolle aber tief rothviolett. Diese Färbungen sind walkecht.

II. In gleicher Weise wird aus 160 Thln. α-β-Dioxynaphtalin, 150 Thln. Natriumacetat und 234 Thln. β-Diazonaphtalin-β-sulfosäure ein Farbstoff erhalten, dessen karminrothe, wässerige Lösung aus siedendem, mit Essigsäure angesäuertem Bade ungebeizte Wolle braunroth, mit Alaun angesottene bordeauxroth, mit Chromsalzen angesottene Wolle tief röthlichindigoblau färbt. Auch diese Färbungen sind walkecht.

III. In gleicher Weise und unter Einhaltung gleicher Mengenverhältnisse wird aus β-Diazonaphtalin-α-sulfosäure ein Farbstoff erhalten, welcher schimmernde, selbst in siedendem Wasser schwer lösliche Krystallblättchen bildet und am besten in Pastenform verwendet wird. Er färbt die Wollfaser ähnlich dem in Beispiel II beschriebenen.

IV. Ein ganz ähnlicher, aus siedendem Wasser in Form ziegelrother Kryställchen krystallisirender Farbstoff wird in gleicher Weise und unter Einhaltung gleicher Mengenverhältnisse aus diazotirter Naphthionsäure erhalten.

Patentansprüche: 1. Die Darstellung eines zum Färben und Bedrucken von Baumwolle unter Mitwirkung von Metallbeizen geeigneten Farbstoffs aus Diazobenzolsalzen und α-β-Dioxynaphtalin.

2. Die Darstellung eines ähnlichen Farbstoffs aus Diazonitrobenzolsalzen und α-β-Dioxynaphtalin.

3. Die Darstellung eines Metallbeizen färbenden Wollfarbstoffs aus Diazobenzolsulfosäure und α-β-Dioxynaphtalin.

4. Die Darstellung eines Metallbeizen färbenden Wollfarbstoffs aus der durch Diazotirung der sogenannten Brönner'schen β-Naphtylaminmonosulfosäure entstehenden β-Diazonaphtalin-β-sulfosäure und α-β-Dioxynaphtalin.

5. Die Darstellung eines Metallbeizen anfärbenden Wollfarbstoffs aus der durch Diazotirung der schwer löslichen, aus β-Naphtylamin durch direkte Sulfurirung entstehenden β-Naphtylamin-α-monosulfosäure gebildeten β-Diazonaphtalin-α-sulfosäure und α-β-Dioxynaphtalin.

6. Die Darstellung eines Metallbeizen anfärbenden Wollfarbstoffs aus der durch Diazotirung der Piria'schen Naphthionsäure erhaltenen α-Diazonaphtalin-α-sulfosäure und α-β-Dioxynaphtalin.

Zu Band I, Seite 624: D. R.-P. Nr. 50077 vom 5. Februar 1889. — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. — Verfahren zur Darstellung von Thionaphtolsulfosäuren.

Schwefel lässt sich leicht in die Sulfosäuren des α- und β-Naphtols einführen. Je nach den Bedingungen, unter welchen man arbeitet, erhält man verschiedene Produkte.

Behandelt man wässerige Lösungen von Schwefelalkalien bei höherer Temperatur unter Druck mit den Salzen der Schäffer'schen β-Naphtolsulfosäure, so entsteht eine Verbindung, welche als Thionaphtolsulfosäure A bezeichnet werden soll. Davon vollständig verschieden ist eine Substanz, Thionaphtolsulfosäure B genannt, welche entsteht, wenn alkalische Lösungen von Schäffer'scher β-Naphtolsulfosäure mit Schwefel gekocht werden.

Thionaphtolsulfosäure A. 9 kg Schwefel werden mit 7 kg Aetznatron und 40 kg Wasser bis zur Lösung gekocht. Letztere wird sodann

im Autoklaven mit 36 kg des sauren Natronsalzes der Schäffer'schen Säure zwölf Stunden auf ca. 200° erhitzt. Die Reaktionsmasse wird dann in 500 Liter heissem Wasser gelöst und angesäuert, hierauf die Lösung von geringen Mengen ausgeschiedenen Schwefels abfiltrirt und mit festem Kochsalz versetzt, wobei sich das Natronsalz der Thiosulfosäure in Form ockergelber, krystallinischer Flocken abscheidet.

Das so erhaltene Natronsalz der Thionaphtolsulfosäure A ist leicht in Wasser löslich. Aus dieser Lösung wird es durch Kochsalz in gelben Flocken abgeschieden. Es löst sich auch in heissem Alkohol und wird daraus beim Erkalten als eine feurig rothgelbe, amorphe Masse erhalten. Salpetrige Säure wirkt zum Unterschied von der Schäffer'schen Säure nicht darauf ein. Diazoverbindungen liefern mit der neuen Säure Farbstoffe, welche sich wesentlich von den Farbstoffen aus der Schäffer'schen Säure unterscheiden, indem sie viel blauere und braunere Nüancen liefern.

Thionaphtolsulfosäure B. 5,5 kg des sauren Natronsalzes der Schäffer'schen β-Naphtolsulfosäure werden in 15 kg Wasser gelöst und mit 4,8 kg Natronlauge von 40° B. zum Kochen erhitzt. In die siedende Flüssigkeit trägt man nach und nach 3,4 kg fein gepulverten Schwefel unter Umrühren ein. Der Schwefel löst sich ziemlich rasch auf. Man erhält das Gemenge noch eine Zeit lang im Sieden, setzt dann Wasser zu, lässt erkalten und filtrirt dann den etwa abgeschiedenen Schwefel ab. Die Lösung säuert man mit Salzsäure an, kocht, filtrirt von dem abgeschiedenen Schwefel ab und versetzt das Filtrat mit Kochsalz, wobei sich das Natronsalz der neuen Thiosulfosäure nach dem Erkalten als weisslichgelbe Masse abscheidet. Dasselbe wird durch Wiederauflösen in Wasser und Versetzen mit Kochsalz gereinigt.

Das so erhaltene Natronsalz der Thionaphtolsulfosäure B ist sehr leicht in Wasser löslich.

Die mit Diazoverbindungen daraus erhaltenen Farbstoffe sind nicht allein gelber, als die entsprechenden Verbindungen aus der Thionaphtolsulfosäure A, sondern auch gelber, als die analogen Azofarbstoffe aus der Schäffer'schen β-Naphtolsulfosäure.

Charakteristisches Verhalten der Thio-β-Naphtolsulfosäuren A und B zu einander und zu der β-Naphtolsulfosäure von Schäffer.

	Schäffer'sche Säure	Thio-β-naphtolsulfosäure A	Thio-β-naphtolsulfosäure B
1. Löslichkeit der Natronsalze in Wasser	In Wasser klar und farblos löslich	In Wasser mit gelbbrauner Farbe trübe löslich	In Wasser mit schwach gelber Farbe fast klar löslich
2. Verhalten der Natronsalze gegen koncentrirte Salzsäure	In einer wässerigen Lösung des Natronsalzes 1 : 40 bringt das gleiche Volumen koncentrirter Salzsäure keinen Niederschlag hervor	In einer wässerigen Lösung des Natronsalzes 1 : 40 wird durch das gleiche Volumen koncentrirter Salzsäure ein brauner, flockiger Niederschlag hervorgebracht	In einer wässerigen Lösung des Natronsalzes 1 : 40 wird durch das gleiche Volumen koncentrirter Salzsäure keine Fällung hervorgerufen

	Schäffer'sche Säure	Thio-β-naphtolsulfosäure A	Thio-β-naphtolsulfosäure B
3. Verhalten der Natronsalze gegen essigsaures Natrium und essigsaures Blei	Setzt man essigsaures Natron zu der Lösung des Natronsalzes und hierauf eine Lösung von essigsaurem Blei, so fällt bereits in der Kälte ein schwer sich absetzender Niederschlag aus, der beim Kochen dicht wird	Fügt man zur Lösung des Natronsalzes in Wasser (1 : 40) eine Lösung von essigsaurem Natrium und hierauf einige Tropfen von essigsaurer Bleilösung (1 : 10) (grosser Ueberschuss salzt aus), so findet keine Fällung statt, beim Erwärmen tritt eine nur sehr geringe Trübung ein	Essigsaures Natr[illegible] bringt beim vorsic[illegible] gen Zusatz zur Lös[illegible] des Natronsalzes e[illegible] geringen, im Ue[illegible] schuss sich lösen[illegible] Niederschlag her[illegible] Wenige Tropfen e[illegible] saurer Bleilösung [illegible] zeugen in der K[illegible] keinen Niedersch[illegible] beim Erwärmen d[illegible] Lösung fällt ein [illegible] licher, flockiger N[illegible] derschlag aus
4. Verhalten der Natronsalze gegen Quecksilberchlorid	Kein Niederschlag, weder in der Kälte noch in der Wärme	Weder in der Kälte noch beim Erwärmen tritt Niederschlag ein	Fügt man zur Lö[illegible] des Natronsalzes [illegible] etwas Quecksilber[illegible] ridlösung, so ent[illegible] in der Kälte [illegible] Niederschlag; [illegible] Kochen fällt ein [illegible] licher, amorpher N[illegible] derschlag aus
5. Verhalten der Baryumsalze gegen verdünnten Alkohol	In einer verdünnten wässerigen Lösung des Baryumsalzes erzeugt Alkohol keinen Niederschlag	Alkohol fällt aus der verdünnten Lösung des Baryumsalzes einen gelben Niederschlag	Die verdünnte L[illegible] des Baryumsalzes [illegible] durch Alkohol [illegible] gefällt
6. Verhalten gegen salpetersaures Kupfer	Schwer lösliche, silberglänzende Blättchen	Kein Niederschlag	Kein Niedersch[illegible]
7. Verhalten gegen Salpetersäure	Tiefrothe Färbung, bei genügender Koncentration fallen broncеglänzende Krystalle aus	Gelblichbraune Färbung ohne Niederschlag	Gelbbraune Fär[illegible] ohne Niedersch[illegible]
8. Verhalten gegen salpetrige Säure	Tiefbraun gefärbte Lösung, aus der sich bronce gefärbte Häutchen abscheiden	Gelbe Lösung ohne Ausscheidung	Orangegelbe L[illegible] ohne Ausschei[illegible]

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Salzen einer neuen Thiosulfosäure, genannt Thionaphtolsulfosäure A, darin bestehend dass Salze der Schäffer'schen β-Naphtolsulfosäure unter Druck mit Schwefelalkalien erhitzt werden.

2. Verfahren zur Darstellung von Salzen einer neuen Thiosulfosäure, genannt Thionaphtolsulfosäure B, darin bestehend, dass alkalische Lösungen der Schäffer'schen β-Naphtolsulfosäure mit Schwefel gekocht werden.

Zu Band II, Seite 1175: D. R.-P. Nr. 50140 vom 9. Mai 1889; Zusatz zum Patent Nr. 48709. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. — Verfahren zur Darstellung von Diamidoditoluylenoxyd.

In der Patentschrift Nr. 48709 ist gezeigt worden, dass sich die o-Benzidindisulfosäure durch Verschmelzen mit kaustischen Alkalien in Diamidodiphenylenoxyd überführen lässt. Auch die der o-Benzidindisulfosäure nächst höhere Homologe, die o-Tolidindisulfosäure, welche man durch Umlagerung der durch alkalische Reduktion von o-Nitrotoluol-m-sulfosäure zu erhaltenden Hydrazotoluolsulfosäure erhält, lässt sich mit kaustischem Alkali verschmelzen, und wird in diesem Falle das Diamidoditoluylenoxyd gebildet.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Base ist das gleiche, wie es im Hauptpatent für das Diamidodiphenylenoxyd angegeben ist.

5 kg o-tolidindisulfosaures Natron werden in 46 kg 40procentige Natronlauge eingetragen und im Autoklaven während sechs bis acht Stunden erhitzt.

In der erkalteten Schmelze hat sich das gebildete Diamidoditoluylenoxyd als eine ölige Masse abgesetzt.

Die Schmelze wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure bis zur schwach alkalischen Reaktion neutralisirt und das sich ölig abgeschiedene Diamidoditoluylenoxyd abgehoben. Zur weiteren Reinigung wird es in sein schwefelsaures Salz übergeführt, welches sehr schwer löslich ist.

Die Base selbst konnte bisher nicht in fester Form erhalten werden, sie stellt eine zähe, syrupartige Masse dar, welche sich unzersetzt destilliren lässt. Sie liefert eine gelblich gefärbte lösliche Tetrazoverbindung.

Die sich von ihrer Tetrazoverbindung ableitenden direkt färbenden Farbstoffe sind gelber, als die entsprechenden Diamidodiphenylenoxydfarbstoffe.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Diamidoditoluylenoxyd nach dem in dem Patent Nr. 48709 beschriebenen Verfahren, darin bestehend, dass man an Stelle der dort verwendeten o-Benzidindisulfosäure zur Darstellung von Diamidodiphenylenoxyd hier die o-Tolidindisulfosäure mit kaustischem Alkali im offenen oder geschlossenen Gefässe bei 230 bis 300° erhitzt.

Zu Band II, Seite 1162: D. R.-P. Nr. 50142 vom 1. Juni 1889; Zusatz zum Patent Nr. 47816. — Gesellschaft für chemische Industrie. — Verfahren zur Darstellung von Dimethyl-α-amidonaphtol.

10 kg Dimethyl-α-naphtylaminmonosulfosäure oder deren Natronsalz werden in ein schmelzendes Gemisch von 20 kg Aetznatron und 10 kg Wasser eingetragen und so lange bei einer Temperatur von 280 bis 290° verschmolzen, bis eine mit Salzsäure angesäuerte Probe keine Abscheidung von unveränderter Sulfosäure ergiebt.

Die Reaktion verläuft sehr glatt und ist nach ca. $\frac{1}{2}$ Stunde vollendet. Die Schmelze kann mit demselben Erfolge auch mit einer verdünnteren Lauge im Druckgefäss vorgenommen werden; die Reaktionsdauer ist dann aber entsprechend zu verlängern.

Die Schmelze wird in 60 Liter Wasser gelöst, mit Salzsäure theilweise neutralisirt, filtrirt, das Filtrat schwach angesäuert und das Dimethyl-α-amidonaphtol mit Soda ausgefällt, abfiltrirt und getrocknet.

Wird an Stelle der Dimethyl-α-naphtylaminsulfosäure die Monoäthyl- oder Diäthyl-α-naphtylaminsulfosäure verwendet, so erhält man auf analoge Weise Monoäthyl- bezw. Diäthyl-α-amidonaphtol.

Durch Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff oder einer Mischung von Schwefelkohlenstoff mit Ligroïn wird das Dimethyl-α-amidonaphtol in Form sechsseitiger Täfelchen vom Schmelzpunkt 112^0 erhalten. Es löst sich sehr schwer in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt es in Nadeln. Es löst sich ferner leicht in kaustischen Alkalien und Säuren auf. Das Chlorhydrat scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure zu einer koncentrirten, alkalischen Lösung in Form sechsseitiger Täfelchen aus.

Das Produkt dient zur Herstellung von Farbstoffen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Dimethyl-α-amidonaphtol, darin bestehend, dass an Stelle der im Patent Nr. 47 816 angeführten β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure die Dimethyl-α-naphtylaminmonosulfosäure (erhalten aus Dimethyl-α-naphtylamin und schwach rauchender Schwefelsäure) nach dem durch Patent Nr. 44 792 geschützten Verfahren mit Aetzalkalien verschmolzen wird.

Zu Band II, Seite 658: D. R.-P. Nr. 50164 vom 21. Oktober 1888. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. — Verfahren zur Darstellung von Alizarinblaumonosulfosäure aus der Anthrachinon-α-disulfosäure.

Bei der Darstellung von Flavo- und Anthrapurpurin durch Verschmelzen von Anthrachinon-α- resp. -β-disulfosäure mit Aetznatron bei Gegenwart von Luft oder Sauerstoff abgebenden Körpern bilden sich bekanntlich Zwischenprodukte, welche sich in Alkalien mit intensiv blauer Farbe lösen.

Bereits Gräbe und Liebermann (Ann. 160, 139), welche das Gemenge der α- und β-Disulfosäure des Anthrachinons als ein einheitliches Produkt betrachteten, beobachteten bei obigem Processe ein Zwischenprodukt, welches sie als Monoxyanthrachinonmonosulfosäure ansahen.

Perger (Inaugural-Dissertation, Leipzig 1878, 46, und Wagner, Jahresbericht 1878, 1105), welcher sich eingehender mit dem Processe der Verschmelzung der Anthrachinondisulfosäuren befasste, auch die Trennung des von Gräbe und Liebermann als einheitliches Produkt angenommenen Gemenges der Disulfosäuren in α- und β-Derivate kannte, sprach auf Grund seiner Untersuchungen die Vermuthung aus, dass die beim Schmelzprocess entstehenden Zwischenprodukte wohl als Dioxyanthrachinonmonosulfosäuren angesehen werden müssten.

Neue Versuche haben ergeben, dass in der That die Anschauungen von Perger richtig sind, und dass die erwähnten Zwischenprodukte Alizarinmonosulfosäuren vorstellen. Dieselben färben gebeizte Wolle sehr kräftig an und unterscheiden sich in ihren Tönen wesentlich von denjenigen, welche mit der durch Sulfuriren von Alizarin erhaltenen Alizarinsulfosäure erzielt werden.

Die sich von der Anthrachinon-α-disulfosäure ableitende Alizarinmonosulfosäure lässt sich sehr leicht erhalten, wenn man eine Flavopurpurinschmelze mit Säuren zersetzt und heiss filtrirt.

Aus dem Filtrat erhält man nach dem Erkalten durch Aussalzen das saure Natronsalz der Sulfosäure, vermengt mit 10- bis 12 procentigem Flavopurpurin.

Die Verunreinigungen der Säure mit Flavopurpurin rühren von der allen Anthrachinonsulfosäuren zukommenden Eigenschaft her, in wässeriger, neutraler oder saurer Lösung Alizarin, resp. Purpurine in beträchtlichen Mengen in Lösung zu halten.

Zur weiteren Reinigung der Alizarinmonosulfosäure schüttelt man entweder die wässerige Lösung derselben mit Aether aus, oder extrahirt das trockene Gemenge der Sulfosäure und des Flavopurpurins mit Alkohol.

Die so erhaltene Sulfosäure lässt sich mit Leichtigkeit in ein Mononitroprodukt überführen, wenn man sie in schwefelsaurer Lösung mit der theoretischen Menge Salpetersäure oder eines salpetersauren Salzes behandelt.

Darstellung von Mononitroalizarin-α-monosulfosäure. 10 Thle. trockene Alizarinmonosulfosäure werden in 30 Thln. 66er Schwefelsäure bei 20 bis 30° aufgelöst und zu der tiefroth gefärbten Lösung allmählich 2,4 Thle. Salpetersäure von 48° B., in 10 Thln. 66 er Schwefelsäure gelöst, hinzugegeben. Nach kurzem Stehen wird das gelbroth gefärbte Gemisch in Wasser gegossen und durch Aussalzen die gelbroth gefärbte Nitroverbindung ausgefällt.

Zur Reinigung wird dieselbe in heissem Wasser aufgelöst und mit überschüssiger Natronlauge versetzt, wobei die gelbbraune Färbung der Lösung in Fuchsinroth übergeht. Beim Erkalten scheidet sich das neutrale Salz der Verbindung als ein dunkel gefärbter, fein krystallinischer Niederschlag ab.

Darstellung der Monoamidoalizarin-α-monosulfosäure. 10 Thle. Nitroalizarin-α-monosulfosäure werden in 50 Thln. Wasser gelöst, mit 50 Thln. rauchender Salzsäure versetzt und in die Lösung unter Erwärmen allmählich 20 Thle. krystallisirtes Zinnchlorür eingetragen. Die Reduktion ist beendet, wenn sich eine herausgenommene Probe in Alkalien mit rein blauer Farbe löst.

Die so erhaltene Amidosulfosäure fällt aus den alkalischen Lösungen auf Zusatz von Säure als braungelber, krystallinischer Niederschlag aus, welcher in Wasser schwer, in verdünnten Säuren fast ganz unlöslich ist.

Die beschriebenen Mononitro- und Monoamidoverbindungen der Alizarin-α-monosulfosäure eignen sich nun in vorzüglicher Weise bei Anwendung der Skraup'schen Synthese zur Darstellung einer Alizarinblaumonosulfosäure, welche die charakteristische Eigenschaft besitzt, Baumwolle auch ohne Anwendung von Bisulfit zu drucken.

Darstellung von Alizarinblaumonosulfosäure aus Nitroalizarin-α-monosulfosäure und Amidoalizarin-α-monosulfosäure. 20 Thle. der oben beschriebenen Amidosulfosäure werden mit 10 Thln. der Nitroverbindung vermengt und die Mischung in 30 Thle. Glycerin und 150 Thle. 66er Schwefelsäure eingetragen. Die Schmelze wird auf 120 bis 130° C. erwärmt und so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis sich eine herausgenommene Probe in Alkalien mit rein grüner Farbe löst.

Die Schmelze wird in Wasser gegossen, der sich abscheidende rothe Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und durch Ueberführung in das Natronsalz gereinigt.

Die Nitroalizarin-α-monosulfosäure kann in diesem Beispiel durch eine äquivalente Menge irgend eines anderen Nitrokörpers, als Nitrobenzol, Nitro-

toluol, Nitroxylol, Nitrophenol, Nitronaphtalin etc., bei Erzielung desselben technischen Effekts ersetzt werden.

Die so erhaltene Alizarinblaumonosulfosäure bildet einen blaurothen, schillernden, in Wasser schwer löslichen Niederschlag.

In Alkalien löst sich die Säure mit gelbgrüner Farbe auf, und es scheidet sich bei grossem Ueberschuss von Alkali das neutrale Natronsalz als tiefblauer Niederschlag ab. Dieses Natronsalz ist jedoch bedeutend leichter löslich, als dasjenige des Alizarinblaus selbst.

Die Alizarinblausulfosäure druckt, wie bereits erwähnt, Baumwolle auch ohne Verwendung von Bisulfit; die mit Chrombeizen erzielten Töne sind grünstichiger, als die mit Alizarinblau erzielten.

Die Alizarinblausulfosäure lässt sich übrigens durch Behandlung mit Bisulfit in eine leicht lösliche Bisulfitverbindung überführen.

Darstellung der Bisulfitverbindung der Alizarinblausulfosäure. 10 Thle. 20procentiger Alizarinblausulfosäurepaste werden mit 10 Thln. Wasser und 6 Thln. Natriumbisulfit von 30° B. vermengt und die Mischung bei einer Temperatur, welche 50° nicht übersteigt, bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Die so erhaltene Lösung wird mit Wasser verdünnt und die Bisulfitverbindung durch Kochsalz als brauner Niederschlag ausgefällt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Alizarinblau-α-monosulfosäure, darin bestehend, dass man ein Gemenge der in der Beschreibung charakterisirten Monoamidoalizarin-α-monosulfosäure mit der gleichfalls dort beschriebenen Nitroalizarinmonosulfosäure oder einem anderen Nitrokörper als Nitrobenzol, Nitrotoluol, Nitroxylol, Nitrophenol, Nitronaphtalin mit Glycerin und Schwefelsäure bei 100 bis 150° erhitzt.

Zu Band I, Seite 766: D. R.-P. Nr. 50177 vom 10. Januar 1889. — Dr. N. Juvalta. — Verfahren zur Darstellung von chlorirten, bromirten und jodirten Phtalsäuren.

Löst man Phtalsäureanhydrid in koncentrirter Schwefelsäure und leitet Chlor durch, allein oder bei Gegenwart von Jod, oder bringt statt Chlor Brom oder Jod zur Lösung, so findet selbst bei hoher Temperatur eine Bildung von halogensubstituirten Phtalsäuren nicht statt.

Diese gewünschte Reaktion tritt aber dann ein, wenn man an Stelle der gewöhnlichen Schwefelsäure Pyroschwefelsäure, d. h. rauchende Schwefelsäure, in Anwendung bringt. Die vollständige Ersetzung des Wasserstoffs in einer bestimmten Menge Phtalsäure hängt sogar wesentlich von dem Anhydridgehalt der angewandten Menge rauchender Schwefelsäure ab. Ausserdem spielt die Temperatur und die Menge des zur Reaktion gebrachten Halogens eine Rolle.

In nachfolgenden Beispielen sind die Bedingungen gegeben, bei welchen die vollständig substituirten Phtalsäuren erhalten werden. Durch Variation dieser Verhältnisse nach den oben angedeuteten Gesichtspunkten, also Verminderung des Anhydridgehalts, der Halogenmenge oder der Temperatur, erhält man unvollständig substituirte Produkte, resp. Gemenge von mono- bis tetrasubstituirten Phtalsäuren.

Nach diesem Verfahren lassen sich auch Phtalsäuren erhalten, die verschiedene Halogene in einem Molekül enthalten.

Beispiele: 1. Tetrachlorphtalsäureanhydrid. Man mischt in einem gusseisernen Kessel 10 kg Phtalsäureanhydrid, 30 kg rauchende Schwefelsäure von 50 bis 60 Proc. Anhydridgehalt und 0,5 kg Jod.

Mit der Einleitung des trockenen Chlorgases beginnt man bei einer Temperatur von 50 bis 60°. Das Chlor wird gut absorbirt, und nach und nach verdickt sich die Masse durch ausgeschiedene Chlorphtalsäure. In dem Maasse, als die Ausscheidung den Chlorstrom verhindert, steigert man die Temperatur allmählich bis zu 200°. Ist dann bei dieser Temperatur das zugesetzte Jod als Chlorjod vollständig entwichen, so darf die Operation als beendigt angesehen werden.

Die Reaktion vollzieht sich im Wesentlichen nach folgender Gleichung:

$$C_8H_4O_3 + 8\,Cl + 4\,SO_3 = C_8Cl_4O_3 + 4\,SO_3HCl.$$

Die gebildete Chlorsulfonsäure destillirt man zum grossen Theil ab.

Zur Aufarbeitung bringt man die Masse auf so viel Eis, dass die Temperatur unter 50° fällt. Das ausgeschiedene Tetrachlorphtalsäureanhydrid wird dann mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Will man es in das Hydrat umwandeln, so löst man es in kochender Sodalösung und fällt mit Schwefelsäure wieder aus.

2. Tetrabromphtalsäureanhydrid. 10 kg Phtalsäureanhydrid werden mit 60 kg rauchender Schwefelsäure von 50 Proc. Anhydridgehalt gemischt und die Masse auf 60° erwärmt; dann lässt man allmählich 40 kg Brom zufliessen. Erst nachdem alles Brom eingetragen ist, steigert man allmählich die Temperatur schliesslich bis auf 200°. Die Temperatur wird so regulirt, dass das Brom nicht zu stark abdestillirt und unkondensirt durch den aufgesetzten Rückflusskühler entweicht.

Ein kleiner Zusatz von Jod beschleunigt die Reaktion, ist jedoch nicht absolut nothwendig. Die Reaktion verläuft hauptsächlich nach folgender Gleichung:

$$C_8H_4O_3 + 4\,Br + 4\,SO_3 = C_8Br_4O_3 + 2\,SO_2 + 2\,H_2SO_4.$$

Das entweichende Schwefeldioxyd reisst etwas Brom mit sich, jedoch nur zum kleinen Theil im freien Zustande.

Die weitere Verarbeitung der Reaktionsmasse geschieht wie bei der Tetrachlorphtalsäure.

Das reine Tetrabromphtalsäureanhydrid schmilzt bei 270°.

3. Tetrajodphtalsäureanhydrid. 10 kg Phtalsäureanhydrid werden in 60 kg rauchender Schwefelsäure von 50 bis 60 Proc. Anhydridgehalt oder der entsprechend grösseren Menge einer schwächeren Säure gelöst, die Lösung auf 90 bis 100° erwärmt und nach und nach mit 40 kg Jod versetzt. Das Jod muss vorsichtig eingetragen werden, da die Reaktion heftig ist und das entweichende Schwefeldioxyd starkes Schäumen der Masse verursacht. Nachdem alles Jod zugesetzt ist, steigert man auch hier allmählich die Temperatur bis auf 180° und hält sie so lange dabei, bis die Gasentwickelung aufgehört hat.

Die Reaktionsgleichung ist folgende:

$$C_8H_4O_3 + 4\,J + 4\,SO_3 = C_8J_4O_3 + 2\,SO_2 + 2\,H_2SO_4.$$

Das gebildete Tetrajodphtalsäureanhydrid sammelt sich in Form von schweren, glänzenden, schwefelgelben Prismen am Boden des Reaktionsgefässes an. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit abgelassen und der Bodensatz durch Waschen mit schwefligsäurehaltigem Wasser von anhaftender Schwefelsäure und von freiem Jod befreit.

Das reine Tetrajodphtalsäureanhydrid schmilzt bei 325° unzersetzt, vorsichtig höher erhitzt, sublimirt es in feinen gelben Nadeln, bald aber tritt Verkohlung ein unter Abgabe von Jod. Durch Kochen mit Kali- oder Natronlauge geht es in Lösung unter Bildung von Salzen der Tetrajodphtalsäure und kann die letztere durch Ansäuern mit Schwefelsäure daraus als gelblichweisses, krystallinisches Pulver abgeschieden werden. Die Tetrajodphtalsäure geht jedoch schon beim Trocknen über Schwefelsäure theilweise in Anhydrid über, in kurzer Zeit und vollständig geschieht dies bei 100°.

4. Dichlordibromphtalsäureanhydrid. 10 kg Dichlorphtalsäureanhydrid vom Schmelzpunkt 187° werden in 50 kg rauchender Schwefelsäure von 50 bis 60 Proc. Anhydridgehalt gelöst, dann auf 60° erwärmt und allmählich mit 15 kg Brom versetzt; im Uebrigen verfährt man genau wie im Beispiel 2 angegeben wurde.

Das Dichlordibromphtalsäureanhydrid krystallisirt aus der rauchenden Schwefelsäure in glänzenden Prismen, die bei 261° schmelzen; höher erhitzt, sublimirt es unzersetzt in Nadeln.

5. Dibromphtalsäure. 10 kg Phtalsäureanhydrid werden in 30 kg rauchender Schwefelsäure von 50 bis 60 Proc. Anhydridgehalt gelöst, dann auf 60° erwärmt und mit 13 kg Brom versetzt. Die Masse wird wie üblich allmählich höher erhitzt bis gegen 200°. Nach dem Erkalten wird das Ganze in wenig Wasser gegossen, wobei sich die Bromphtalsäure zum Theil als Oel abscheidet. Nach längerem Stehen wird die Flüssigkeit von dem mittlerweile erstarrten Krystallkuchen abgegossen und dieser öfters aus heissem Wasser umkrystallisirt. Man erhält so weisse, perlmutterglänzende Schuppen, die bei 200° schmelzen, indem sie in das bei 208° schmelzende Anhydrid übergehen. Der Körper ist die von F. O. Blümlein [Ber. 17, 1482 (1884)] beschriebene Dibromphtalsäure.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Tetrachlor-, Tetrabrom-, Tetrajod-, Dibrom- und Dichlordibromphtalsäuren, bezw. deren Anhydriden, durch Einwirkung von Chlor, Brom und Jod auf Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Pyroschwefelsäure, bezw. in Lösungen von Schwefeltrioxyd in Schwefelsäure.

Zu Band I, Seite 624: D. R.-P. Nr. 50265 vom 10. Februar 1889. — Dr. M. Andresen. — Verwendung der Diamidonaphtalinsulfosäuren und der Amidonaphtolsulfosäuren als Entwickler[1]) in der Photographie.

Der Erfinder hat gefunden, dass die Diamidonaphtalinsulfosäuren, sowie die Amidonaphtolsulfosäuren sich als Entwickler für photographische Bilder in Chlor-, Brom- und Jodsilber enthaltenden Schichten eignen. Diese Entwickler sollen unter denselben Bedingungen, welche bei den bekannten

---

[1]) Das Natronsalz der Amido-β-naphtol-β-sulfosäure:

$$C_{10}H_5\begin{cases}NH_2\\OH\\SO_3Na\end{cases} + 2\frac{1}{2}H_2O,$$

wird von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation unter dem Namen Eikonogen in den Handel gebracht. Vergleiche die Farbenindustrie herausgegeben von E. Börnstein (Berlin 1889; Mayer und Müller) (1889) 1, 1..

organischen Entwicklern eingehalten werden, gute Resultate geben, letztere jedoch insofern übertreffen, als sie der Schicht jenen bläulichschwarzen Ton, wie beim Eisenoxalatentwickler, geben, ferner die Schicht nicht färben und eine bedeutend grössere Beständigkeit in wässeriger alkalischer Lösung besitzen.

A. Diamidonaphtalinsulfosäuren. Bei Anwendung der Diamidonaphtalinsulfosäuren löst man die freie Säure oder deren Salze unter Zusatz von Natriumsulfit in Wasser auf und setzt vor dem Gebrauch kaustisches Alkali hinzu.

Beispiel: 5 g Diamidonaphtalinsulfosäure, erhalten durch Reduktion der Azofarbstoffe, welche die Diazoverbindungen aus aromatischen Basen mit α-Amidonaphtalin-α-sulfosäure (Naphthionsäure) geben, werden vermittelst 15 g neutralen Natriumsulfits in 250 ccm destillirten Wassers gelöst und der Lösung vor dem Entwickeln 20 Tropfen einer koncentrirten Natron- oder Kalihydratlösung zugesetzt.

Gleiche Resultate werden erhalten bei entsprechender Anwendung der Diamidonaphtalinsulfosäuren, welche durch Reduktion der Azofarbstoffe erhalten werden, die durch Kombination der Diazoverbindungen aus aromatischen Basen mit folgenden Naphtylaminsulfosäuren entstehen:

1. α-Naphtylaminsulfosäure (Laurent),
2. „ (D. R.-P. Nr. 40 571),
3. „ (erhalten durch Reduktion von γ-Nitronaphtalin-β-sulfosäure),
4. α-Naphtylaminsulfosäure (erhalten durch Reduktion von δ-Nitronaphtalin-β-sulfosäure),
5. α-Naphtylaminsulfosäure (erhalten durch Reduktion von β-Nitronaphtalin-β-sulfosäure),
6. α-Naphtylamindisulfosäure (D. R.-P. Nr. 27 346),
7. „ (von E. ter Meer & Co.),
8. α-Naphtylamin-ε-disulfosäure,
9. α-Naphtylamindisulfosäure (D. R.-P. Nr. 40 571),
10. α-Naphtylamindisulfosäuren (D. R.-P. Nr. 41 957),
11. β-Naphtylamin-γ-sulfosäure (D. R.-P. Nr. 29 084),
12. β-Naphtylamin-δ-sulfosäure (D. R.-P. Nr. 39 925) oder β-Naphtylaminsulfosäure F (D. R.-P. Nr. 43 740),
13. β-Naphtylamin-β-sulfosäure (D. R.-P. Nr. 22 547),
14. β-Naphtylamindisulfosäure R (erhalten aus β-Naphtoldisulfosäure R mit Ammoniak),
15. β-Naphtylamindisulfosäure G (erhalten aus β-Naphtoldisulfosäure G mit Ammoniak),
16. β-Naphtylamin-δ-disulfosäure (D. R.-P. Nr. 46 711).

B. Amidonaphtolsulfosäuren. Während die Diamidonaphtalinsulfosäuren nur unter Zusatz kaustischer Alkalien gute Resultate geben, setzt man bei Anwendung der Amidonaphtolsulfosäuren vortheilhaft nur Karbonate der Alkalien hinzu, und ist es erforderlich, bei Anwendung solcher Amidonaphtolsulfosäuren, welche Derivate des α-Naphtols sind, zur Erzielung haltbarer Lösungen eine etwas grössere Menge Natriumsulfit zuzufügen.

Beispiel: 5 g Amidonaphtolsulfosäure, erhalten durch Reduktion der Azofarbstoffe, welche die Diazoverbindungen aus aromatischen Basen mit β-Naphtol-α-sulfosäure (D. R.-P. Nr. 18 027) geben, werden mit 15 g Natrium-

sulfit in 250 ccm destillirten Wassers gelöst und hierauf zu der Lösung 10 g Potasche gegeben und aufgelöst.

Gleiche Resultate werden erhalten, wenn die Amidonaphtolsulfosäuren, welche aus folgenden Naphtolsulfosäuren hervorgegangen sind, verwendet werden:

α-Naphtolsulfosäure aus Naphthionsäure (Neville und Winther),
„ „ Laurent's α-Naphtylaminsulfosäure (Cleve),
„ (D. R.-P. Nr. 40571),
„ (Schäffer, Ann. 152, 293),
α-Naphtoldisulfosäure (D. R.-P. Nr. 32291),
„ (D. R.-P. Nr. 40571),
„ (D. R.-P. Nr. 45776),
β-Naphtolsulfosäure (D. R.-P. Nr. 29084),
„ (Schäffer, vergl. Ann. 152, 296),
„ F (D. R.-P. Nr. 42112),
β-Naphtoldisulfosäure R (D. R.-P. Nr. 3229),
„ G (D. R.-P. Nr. 3229),
„ (D. R.-P. Nr. 44079),
„ (D. R.-P. Nr. 38281).

Patentanspruch: Anwendung der nachstehend genannten Diamidonaphtalinsulfosäuren und Amidonaphtolsulfosäuren zur Entwickelung photographischer Bilder in Schichten, welche Chlor-, Brom- oder Jodsilber allein oder gleichzeitig verschiedene Mengen von zwei oder drei Halogensilbersalzen (Chlor-, Brom- und Jodsilber) enthalten:

a) Diamidonaphtalinsulfosäuren, welche durch Reduktion von Azofarbstoffen aus aromatischen Basen und

α-Naphtylaminmonosulfosäuren: $C_{10}H_6\begin{cases}[\alpha]NH_2\\SO_3H\end{cases}$,

β-Naphtylaminmonosulfosäuren: $C_{10}H_6\begin{cases}[\beta]NH_2\\SO_3H\end{cases}$,

α-Naphtylamindisulfosäuren: $C_{10}H_5\begin{cases}[\alpha]NH_2\\(SO_3H)_2\end{cases}$,

β-Naphtylamindisulfosäuren: $C_{10}H_5\begin{cases}[\beta]NH_2\\(SO_3H)_2\end{cases}$,

erhalten werden können.

b) Amidonaphtolsulfosäuren, welche durch Reduktion der Nitrosoverbindungen oder der Azofarbstoffe aus

α-Naphtolmonosulfosäuren: $C_{10}H_6\begin{cases}[\alpha]OH\\SO_3H\end{cases}$,

β-Naphtolmonosulfosäuren: $C_{10}H_6\begin{cases}[\beta]OH\\SO_3H\end{cases}$,

α-Naphtoldisulfosäuren: $C_{10}H_5\begin{cases}[\alpha]OH\\(SO_3H)_2\end{cases}$,

β-Naphtoldisulfosäuren: $C_{10}H_5\begin{cases}[\beta]OH\\(SO_3H)_2\end{cases}$,

darstellbar sind.

Zu Band II, Seite 1117: D. R.-P. Nr. 50 286 vom 28. März 1889; Zusatz zum Patent Nr. 46 384. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning. — Verfahren zur Darstellung grüner und blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe.

Es ist eine Reihe anderer Körper aufgefunden worden, welche gleichfalls Abkömmlinge des Metaoxydiamidotriphenylmethans sind, und deren Sulfosäuren, wie die in unserem Hauptpatent Nr. 46 384 beschriebenen Säurefarbstoffe, durch sehr werthvolle Eigenschaften ausgezeichnet sind. Die Methoden zur Darstellung dieser neuen Körper sind die nämlichen, wie die im Hauptpatent beschriebenen.

In der angeführten Patentschrift ist unter I. A. ein Verfahren zur Herstellung von m-Oxytetralkyldiamidotriphenylmethanen beschrieben, bestehend in der Umwandlung der m-Amidotetralkyldiamidotriphenylmethane in die entsprechenden Oxyleukobasen mittelst salpetriger Säure. In der angegebenen Weise sind weiter folgende Basen dargestellt worden:

m-Oxytrimethylbenzyldiamidotriphenylmethan: $$CH\left<\begin{array}{l} C_6H_4OH(m) \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N\left<\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2-C_6H_5 \end{array}\right. \end{array}\right. ,$$

m-Oxytriäthylbenzyldiamidotriphenylmethan,

m-Oxydimethyläthylbenzyldiamidotriphenylmethan: $$CH\left<\begin{array}{l} C_6H_4OH[s] \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(C_2H_5)(C_7H_7) \end{array}\right. ,$$

m-Oxydiäthylmethylbenzyldiamidotriphenylmethan,

m-Oxyäthylmethyldibenzyldiamidotriphenylmethan (symmetrisch):

$$CH\left<\begin{array}{l} C_6H_4OH[s] \\ C_6H_4N(CH_3)(C_7H_7) \\ C_6H_4N(C_2H_5)(C_7H_7) \end{array}\right. ,$$

m-Oxymethyläthylmethylbenzyldiamidotriphenylmethan:

$$CH\left<\begin{array}{l} C_6H_4OH \\ C_6H_4N\left<\begin{array}{l} CH_3 \\ C_2H_5 \end{array}\right. \\ C_6H_4N\left<\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2-C_6H_5 \end{array}\right. \end{array}\right. ,$$

m-Oxymethyläthyläthylbenzyldiamidotriphenylmethan,

m-Oxydimethyldibenzyldiamidotriphenylmethan (unsymmetrisch):

$$CH\left<\begin{array}{l} C_6H_4OH(m) \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N\left<\begin{array}{l} CH_2-C_6H_5 \\ CH_2-C_6H_5 \end{array}\right. \end{array}\right. ,$$

m-Oxydiäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan (unsymmetrisch),

m-Oxyäthylmethyldibenzyldiamidotriphenylmethan (unsymmetrisch):

$$CH\left<\begin{array}{l} C_6H_4OH(m) \\ C_6H_4N\left<\begin{array}{l} CH_3 \\ C_2H_5 \end{array}\right. \\ C_6H_4N\left<\begin{array}{l} CH_2-C_6H_5 \\ CH_2-C_6H_5 \end{array}\right. \end{array}\right. .$$

Diese nämlichen Basen werden auch erhalten unter Anwendung des in der Hauptpatentschrift Nr. 46384 unter I. B. beschriebenen Verfahrens zur Kondensation tertiärer, aromatischer Basen mit Metaoxybenzaldehyd, und zwar, indem man bei Gegenwart wasserentziehender Agentien in Wechselwirkung bringt 1 Molekulargewichtstheil Metaoxybenzaldehyd mit je

1 Molgewthl.	Dimethylanilin	+	1 Molgewthl.	Methylbenzylanilin,
1 „	Diäthylanilin	+	1 „	Aethylbenzylanilin,
1 „	Dimethylanilin	+	1 „	Aethylbenzylanilin,
1 „	Diäthylanilin	+	1 „	Methylbenzylanilin,
1 „	Methylbenzylanilin	+	1 „	Aethylbenzylanilin,
1 „	Aethylmethylanilin	+	1 „	Methylbenzylanilin,
1 „	Methyläthylanilin	+	1 „	Aethylbenzylanilin,
1 „	Dimethylanilin	+	1 „	Dibenzylanilin,
1 „	Diäthylanilin	+	1 „	Dibenzylanilin,
1 „	Aethylmethylanilin	+	1 „	Dibenzylanilin.

Bei diesen Kondensationen entstehen unsymmetrisch substituirte Leukobasen, wie dies aus dem im Hauptpatent Nr. 46384 von unsymmetrischem m-Nitro-, m-Amido- und m-Oxydimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan: $CH\begin{cases} C_6H_4R(m) \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(C_2H_5)_2 \end{cases}$, Angegebenen hervorgeht.

Die neuen Basen sind in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften, den in der Hauptpatentschrift beschriebenen m-Oxytetralkyldiamidotriphenylmethanen vollständig ähnlich.

Die Ueberführung der im Vorstehenden aufgezählten Leukobasen in Leukosulfosäuren geschieht nach dem im Patent Nr. 46384 unter III., Beispiel 2 angegebenen Verfahren, und zur Oxydation dieser Leukosulfosäuren wird nach den in diesem Patent unter IV. gemachten Angaben verfahren.

Die neuen Farbstoffe sind kupferrothe, metallisch glänzende Pulver, die sich in Wasser leicht mit blauer Farbe lösen, und deren Lösung gegen Mineralsäuren, kohlensaure und ätzende Alkalien das im Hauptpatent angegebene charakteristische Verhalten zeigt. Die neuen Farben färben Seide und Wolle in saurem Bade sehr gleichmässig blaugrün, und die Färbungen sind sehr widerstandsfähig gegen den Einfluss der Seife und des Lichtes.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Metoxytetralkyldiamidotriphenylmethanen:

A. Verfahren zur Darstellung von Metoxytrimethylbenzyldiamidotriphenylmethan, Metaoxytriäthylbenzyldiamidotriphenylmethan, Metaoxydimethyläthylbenzyldiamidotriphenylmethan, Metaoxydiäthylmethylbenzyldiamidotriphenylmethan, Metaoxyäthylmethyldibenzyldiamidotriphenylmethan (symmetrisch), Metaoxymethyläthylmethylbenzyldiamidotriphenylmethan, Metaoxymethyläthyläthylbenzyldiamidotriphenylmethan, Metaoxydimethyldibenzyldiamidotriphenylmethan (unsymmetrisch), Metaoxydiäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan (unsymmetrisch), Metaoxyäthylmethyldibenzyldiamidotriphenylmethan (unsymmetrisch), darin bestehend, dass man in dem im Hauptpatent Nr. 46384 unter I. A. beanspruchten Verfahren an Stelle der dort aufgezählten Basen die den hier genannten Metaoxyleukobasen der Malachitgrünreihe entsprechenden Metaamidoleukobasen verwendet.

B. Verfahren zur Darstellung der vorstehend genannten m-Oxytetralkyldiamidotriphenylmethane, darin bestehend, dass man nach dem im Haupt-

patent unter I. B. beanspruchten Verfahren m-Oxybenzaldehyd in Gegenwart wasserentziehend wirkender Agentien, wie koncentrirte Schwefelsäure, Chlorzink einwirken lässt auf:

1 Molgewthl.	Dimethylanilin	+ 1	Molgewthl.	Methylbenzylanilin,
1	„	Diäthylanilin	+ 1	„	Aethylbenzylanilin,
1	„	Dimethylanilin	+ 1	„	Aethylbenzylanilin,
1	„	Diäthylanilin	+ 1	„	Methylbenzylanilin,
1	„	Methylbenzylanilin	+ 1	„	Aethylbenzylanilin,
1	„	Aethylmethylanilin	+ 1	„	Methylbenzylanilin,
1	„	Methyläthylanilin	+ 1	„	Aethylbenzylanilin,
1	„	Dimethylanilin	+ 1	„	Dibenzylanilin,
1	„	Diäthylanilin	+ 1	„	Dibenzylanilin,
1	„	Aethylmethylanilin	+ 1	„	Dibenzylanilin.

2. Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren der in Anspruch 1 genannten Leukobasen, darin bestehend, dass man das im Hauptpatent Nr. 46384 unter III. beanspruchte Verfahren auf die hier unter Anspruch 1 genannten Leukobasen anwendet.

3. Verfahren zur Darstellung echter Säurefarbstoffe, darin bestehend, dass man die Sulfosäuren der unter 1. aufgezählten Leukobasen nach Verfahren IV. des Hauptpatentes Nr. 46384 oxydirt.

Zu Band II, Seite 1171: D. R.-P. Nr. **50293** vom 21. April 1889; Zusatz zum Patent Nr. 48523. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning. — Verfahren zur Darstellung grüner und blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe.

In der Patentschrift Nr. 48523 finden sich echte blaugrüne Säurefarbstoffe beschrieben, welche als die Sulfosäuren von Metaamidotetralkyldiamidotriphenylkarbinolen: $COH \begin{cases} C_6H_4NH_2 \text{ (meta)} \\ [C_6H_4N(Alk)_2]_2 \end{cases}$, anzusehen sind.

Auch die Sulfosäuren der methylirten und äthylirten m-Amidotetralkyldiamidotriphenylkarbinole sind echte, blaugrüne Farbstoffe, welche im Vergleich mit den in der angeführten Patentschrift beschriebenen Körpern die Faser grüner färben. Die methylirten und äthylirten Leukobasen, welche diesen Farbstoffsulfosäuren entsprechen, werden erhalten durch Behandlung der m-Amidotetralkyldiamidotriphenylmethane mit Methyl- oder Aethylhalogeniden (vergl. E. und O. Fischer, Ber. XII, 802 und XIII, 673).

Je nach der verwendeten Menge Alkylhalogenid kann man monomethylirte (monoäthylirte) $\left[CH \begin{cases} C_6H_4N \begin{cases} H \\ CH_3 \end{cases} \text{(meta)} \\ [C_6H_4N(Alk)_2]_2 \end{cases} \right]$ oder dimethylirte (diäthylirte) $\left[CH \begin{cases} C_6H_4N \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \text{(meta)} \\ [C_6H_4N(Alk)_2]_2 \end{cases} \right]$ m-Amidotetralkyldiamidotriphenylmethane darstellen.

Diese Leukobasen werden durch Behandlung mit Schwefelsäure oder rauchender Schwefelsäure in Sulfosäuren übergeführt, welche bei der Oxydation mit Superoxyden blaugrüne echte Säurefarbstoffe liefern. Dieselben Säurefarbstoffe werden auch erhalten durch Einwirkung von Schwefelsäure auf methylirte und äthylirte m-Amidotetralkyldiamidotriphenylkarbinole.

Bei der Darstellung dieser Farbstoffe befolgt man vollständig die im Hauptpatent angegebenen Methoden.

Es werden erhalten:

A. (Verfahren I des Hauptpatentes.) Die Sulfosäuren (und deren Salze) von

Monomethyl-m-amidotetramethyldiamidotriphenylmethan,
Monoäthyl-m-amidotetramethyldiamidotriphenylmethan,
Dimethyl-m-amidotetramethyldiamidotriphenylmethan,
Diäthyl-m-amidotetramethyldiamidotriphenylmethan,
Monomethyl-m-amidotetraäthyldiamidotriphenylmethan,
Monoäthyl-m-amidotetraäthyldiamidotriphenylmethan,
Dimethyl-m-amidotetraäthyldiamidotriphenylmethan,
Diäthyl-m-amidotetraäthyldiamidotriphenylmethan,
Monomethyl-m-amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan

$$\text{(symmetrisch): } CH \begin{cases} C_6H_4NH(CH_3) \text{ (meta)} \\ C_6H_4N(CH_3)C_2H_5 \\ C_6H_4N(CH_3)(C_2H_5). \end{cases},$$

Monomethyl-m-amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan

$$\text{(unsymmetrisch): } CH \begin{cases} C_6H_4N \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} \right. \text{ (meta)} \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(C_2H_5)_2 \end{cases},$$

Monoäthyl-m-amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan (symmetrisch),
Monoäthyl-m-amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan (unsymmetrisch),
Dimethyl-m-amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan (symmetrisch),
Dimethyl-m-amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan (unsymmetrisch),
Diäthyl-m-amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan (symmetrisch),
Diäthyl-m-amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan (unsymmetrisch),
Monomethyl-m-amidodimethyldibenzyldiamidotriphenylmethan,
Monoäthyl-m-amidodimethyldibenzyldiamidotriphenylmethan,
Dimethyl-m-amidodimethyldibenzyldiamidotriphenylmethan,
Diäthyl-m-amidodimethyldibenzyldiamidotriphenylmethan,
Monomethyl-m-amidodiäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan,
Monoäthyl-m-amidodiäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan,
Dimethyl-m-amidodiäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan,
Diäthyl-m-amidodiäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan.

B. (Verfahren II des Hauptpatentes.) Durch Oxydation dieser Sulfosäuren oder deren Salze die entsprechenden echten Säurefarbstoffe.

C. (Verfahren III des Hauptpatentes.) Die nämlichen Farbstoffe durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die betreffenden Karbinole.

Die neuen Farbstoffe sind in Wasser leicht lösliche, kupferrothe, metallisch glänzende Pulver, welche in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten mit den Sulfosäuren der m-Amidotetralkyldiamidotriphenylkarbinole übereinstimmen. Sie färben Wolle und Seide in saurem Bade schön blau-

grün, grüner als die im Hauptpatent beschriebenen Farbstoffe und sind wie diese durch grosses Egalisirungsvermögen ausgezeichnet.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren von Monomethyl-, Monoäthyl-, Dimethyl-, Diäthyl-m-amidotetralkyldiamidotriphenylmethanen, und zwar der Sulfosäuren von

Monomethyl-m-amidotetramethyldiamidotriphenylmethan,
Monoäthyl-m-amidotetramethyldiamidotriphenylmethan,
Dimethyl-m-amidotetramethyldiamidotriphenylmethan,
Diäthyl-m-amidotetramethyldiamidotriphenylmethan,
Monomethyl-m-amidotetraäthyldiamidotriphenylmethan,
Monoäthyl-m-amidotetraäthyldiamidotriphenylmethan,
Dimethyl-m-amidotetraäthyldiamidotriphenylmethan,
Diäthyl-m-amidotetraäthyldiamidotriphenylmethan,
Monomethyl-m-amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan (symmetrisch),
Monomethyl-m-amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan (unsymmetrisch),
Monoäthyl-m-amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan (symmetrisch),
Monoäthyl-m-amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan (unsymmetrisch),
Dimethyl-m-amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan (symmetrisch),
Dimethyl-m-amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan (unsymmetrisch),
Diäthyl-m-amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan (symmetrisch),
Diäthyl-m-amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan (unsymmetrisch),
Monomethyl-m-amidodimethyldibenzyldiamidotriphenylmethan,
Monoäthyl-m-amidodimethyldibenzyldiamidotriphenylmethan,
Dimethyl-m-amidodimethyldibenzyldiamidotriphenylmethan,
Diäthyl-m-amidodimethyldibenzyldiamidotriphenylmethan,
Monomethyl-m-amidodiäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan,
Monoäthyl-m-amidodiäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan,
Dimethyl-m-amidodiäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan,
Diäthyl-m-amidodiäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan,

darin bestehend, dass man an Stelle der im Hauptpatent unter Patentanspruch 1 aufgezählten m-Amidoleukobasen der Malachitgrünreihe die hier genannten Monomethyl-, Monoäthyl-, Dimethyl- und Diäthyl-m-amidotetralkyldiamidotriphenylmethane verwendet.

2. Verfahren zur Darstellung echter Säurefarbstoffe, darin bestehend, dass man die unter 1. aufgezählten Sulfosäuren der Monomethyl-, Monoäthyl-, Dimethyl-, Diäthyl-m-amidotetralkyldiamidotriphenylmethane nach Verfahren II des Hauptpatentes oxydirt.

3. Verfahren zur Darstellung der nämlichen Farbstoffe, darin bestehend, dass man die Monomethyl-, Monoäthyl-, Dimethyl- und Diäthyl-m-amidotetralkyldiamidotriphenylkarbinole, und zwar

Monomethyl-m-amidotetramethyldiamidotriphenylkarbinol,
Monoäthyl-m-amidotetramethyldiamidotriphenylkarbinol,
Dimethyl-m-amidotetramethyldiamidotriphenylkarbinol,

Diäthyl-m-amidotetramethyldiamidotriphenylkarbinol,
Monomethyl-m-amidotetraäthyldiamidotriphenylkarbinol,
Monoäthyl-m-amidotetraäthyldiamidotriphenylkarbinol,
Dimethyl-m-amidotetraäthyldiamidotriphenylkarbinol,
Diäthyl-m-amidotetraäthyldiamidotriphenylkarbinol,
Monomethyl-m-amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylkarbinol (symmetrisch),
Monomethyl-m-amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylkarbinol (unsymmetrisch),
Monoäthyl-m-amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylkarbinol (symmetrisch),
Monoäthyl-m-amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylkarbinol (unsymmetrisch),
Dimethyl-m-amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylkarbinol (symmetrisch),
Dimethyl-m-amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylkarbinol (unsymmetrisch),
Diäthyl-m-amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylkarbinol (symmetrisch),
Diäthyl-m-amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylkarbinol (unsymmetrisch),
Monomethyl-m-amidodimethyldibenzyldiamidotriphenylkarbinol,
Monoäthyl-m-amidodimethyldibenzyldiamidotriphenylkarbinol,
Dimethyl-m-amidodimethyldibenzyldiamidotriphenylkarbinol,
Diäthyl-m-amidodimethyldibenzyldiamidotriphenylkarbinol,
Monomethyl-m-amidodiäthyldibenzyldiamidotriphenylkarbinol,
Monoäthyl-m-amidodiäthyldibenzyldiamidotriphenylkarbinol,
Dimethyl-m-amidodiäthyldibenzyldiamidotriphenylkarbinol,
Diäthyl-m-amidodiäthyldibenzyldiamidotriphenylkarbinol,

nach Verfahren III des Hauptpatents mit Schwefelsäure oder rauchender Schwefelsäure behandelt.

Zu Band I, Seite 807: D. R.-P. Nr. 50341 vom 1. Juni 1889. — Dr. F. von Heyden, Nachf. — Neuerung an dem durch die Patente Nr. 31240 und Nr. 38052 geschützten Verfahren zur Darstellung von β-Naphtolkarbonsäure.

Die β-Naphtolkarbonsäure, deren Darstellung durch das Patent Nr. 31240 und Zusatzpatent Nr. 38052 gesichert ist, entsteht, wenn man auf die Alkalisalze des β-Naphtols unter Druck und bei 120 bis 145° C. Kohlensäure wirken lässt. Diese sehr unbeständige Säure zerfällt sehr leicht wieder in Kohlensäure und β-Naphtol, sie schmilzt bei 157° C. Steigert man aber bei der Operation die Temperatur auf 200 bis 250° C., so entsteht eine zweite sehr beständige Naphtolkarbonsäure, die gelb gefärbt ist und deren Schmelzpunkt bei 216° C. liegt, und welche ihrer grösseren Beständigkeit wegen eine Verwendung in der Farbindustrie gestattet. Man kann natürlich zu dieser gelben β-Naphtolkarbonsäure auch gelangen, wenn man die Alkalisalze des sauren β-Naphtolkohlensäureesters darstellt und diese hierauf in einem Digestor in einer Kohlensäureatmosphäre auf 200 bis 250° erhitzt.

Patentanspruch: Die Abänderung der in den Patenten Nr. 31240 und 38052 geschützten Verfahren zur Darstellung von β-Naphtolkarbonsäure

dadurch, dass mittelst Kohlensäure auf die Alkalisalze des β-Naphtols unter Druck und bei einer Temperatur von 200 bis 250° C. zur Darstellung einer sehr beständigen β-Naphtolkarbonsäure vom Schmelzpunkt 216° C. eingewirkt wird.

Zu Band I, Seite 496: D. R.-P. Nr. **50411** vom 6. Februar 1889. — Chemische Fabrik Grünau, Landshoff und Meyer. — Neuerungen in der Darstellung der Naphtalin-α-sulfosäure.

Als Einwirkungstemperatur bei Darstellung der Naphtalin-α-sulfosäure bringt man bisher 80° [Merz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 3 (1870), S. 196] bis 100° C. (Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, 2. Aufl., S. 496) in Anwendung, weil man der Meinung ist, dass das Naphtalin nur in geschmolzenem Zustande von englischer Schwefelsäure angegriffen wird. Um zu reichliche Bildung von β-Säure und Disulfosäuren zu vermeiden, ist man hierbei genöthigt, relativ nur wenig Schwefelsäure, $^3/_4$ bis gleiche Theile, anzuwenden, wodurch wiederum ein grosser Theil des Naphtalins (bis 50 Proc.) unangegriffen bleibt. Thatsächlich werden auch dann noch β-Säure in wesentlicher Menge und auch Disulfosäuren gebildet, die als Kalksalze schwierig vollständig zu entfernen sind.

Erfinder haben nun gefunden, dass sich Naphtalin viel vollständiger schon bei wesentlich niederer Temperatur, selbst bei 15° und darunter in α-Sulfosäure überführen lässt, wenn man es in fein vertheiltem Zustande anwendet und damit dem Angriff der Schwefelsäure eine genügend grosse Oberfläche bietet. Bei so niederer Temperatur bewirkt selbst ein bedeutender Ueberschuss von Schwefelsäure nicht die Bildung von β-Säure oder Disulfosäuren.

Eine weitere bisher nicht beobachtete Thatsache, welche das vorliegende Verfahren ermöglicht, besteht darin, dass die Naphtalin-α-sulfosäure, obwohl erst bei 80 bis 85° C. schmelzend und in festem Zustande in starker Schwefelsäure sehr schwer löslich, als Rohsäure auch bei gewöhnlicher Temperatur lange Zeit in flüssigem Zustande verharrt. Mit 2 Thln. 66er Schwefelsäure auf 1 Thl. Naphtalin ist die Sulfurirung nahezu vollständig zu bewirken, doch kann man zur Beschleunigung der Einwirkung auch die 66er Säure durch Zusatz von rauchender Schwefelsäure vor oder während der Operation verstärken. Für gewisse Fälle der Weiterverarbeitung empfiehlt sich die ausschliessliche Anwendung von rauchender Schwefelsäure, die zweckmässig nicht über 15 Proc. Anhydrid enthalten darf und unter guter Kühlung dem Naphtalin allmählich zugesetzt wird, während man bei nicht anhydridhaltiger Säure das Naphtalin portionsweise oder auf einmal der Säure zufügt. Der Gesammtgehalt der rauchenden Säure an Anhydrid allein braucht nach Obigem durchaus nicht zur Bildung von Monosulfosäure zu genügen, darf jedoch auch diesen Betrag erreichen.

Bei Anwendung englischer Schwefelsäure ist die Reaktionswärme gering, bei 100procentiger oder rauchender beträchtlicher und durch Abkühlung zu mässigen. Andererseits wirkt eine mässige Erwärmung, am besten 60° nicht überschreitend, beschleunigend und verhindert ein vorzeitiges Erstarren.

Verwendet man 66er oder nur wenig stärkere Säure, so scheidet sich ein Theil der überschüssig verwendeten Schwefelsäure in einer Verdünnung, welche dem bei der Reaktion gebildeten Wasser entspricht, während der Operation ab, sammelt sich nach kurzem Stehen am Boden und kann, da er nur sehr wenig Sulfosäure gelöst enthält, nach Beendigung des Processes

oder während desselben entfernt werden. Bei Zusatz von Wasser zur Reaktionsmasse kann man eine weitere Menge überschüssiger Schwefelsäure in verdünnter Form abscheiden, diese enthält aber schon bedeutendere Mengen Sulfosäure in Lösung.

In Bezug auf die Anwendung von rauchender Schwefelsäure sei noch bemerkt, dass man nach dem Vorgange von Armstrong (Chemikerztg. 1887, S. 380) Naphtalin mittelst rauchender Schwefelsäure bereits bei Temperaturen unter 80⁰ in Disulfosäure übergeführt hat (s. Patent Nr. 45 776). Wenn man hierbei auch die intermediäre Bildung von Naphtalin-α-sulfosäure annehmen muss, so ist letztere doch nicht isolirt worden, es löst sich vielmehr hierbei das Naphtalin direkt zur Disulfosäure, welche in überschüssiger Schwefelsäure viel leichter löslich ist, als die α-Monosulfosäure. Armstrong selbst hat letztere nur durch Einwirkung von Schwefelsäuremonochlorhydrin erhalten (Chemikerztg. 1886, S. 1431).

Verwendet man übrigens auch eine Menge rauchender Schwefelsäure, welche so viel Anhydrid enthält, als zur Bildung der Monosulfosäure erforderlich ist, so gelingt eine vollständige Sulfurirung des Naphtalins zu α-Monosulfosäure nur, wenn man das Naphtalin in fein vertheilter Form in Anwendung bringt, und dies ist eben die wesentliche Bedingung, auf der das vorliegende Verfahren beruht.

Beschreibung des Verfahrens. In einem eisernen Kessel mit Rührwerk, Wassermantel und unterem Ablasshahn werden 150 bis 200 kg 66gradiger Schwefelsäure auf circa 40⁰ C. erwärmt, darauf 100 kg fein gemahlenes, durch ein Sieb von 0,5 mm Maschenweite geworfenes Naphtalin zugesetzt und beides so lange durchgerührt, bis sich alles an der Oberfläche schwimmende Naphtalin gelöst hat, was meist nach Verlauf mehrerer Stunden der Fall sein wird. Der untere Ablasshahn dient zum zeitweisen oder schliesslichen Ablassen der sich abscheidenden Schwefelsäure, eventuell auch der noch flüssigen Rohsulfosäure. Eine Berührung der flüssigen Reaktionsmasse mit erstarrter, etwa noch am Apparat von vorhergehenden Operationen haftender Sulfosäure ist sorgfältig zu vermeiden, da sonst das Ganze leicht erstarrt und die weitere Einwirkung verhindert wird. Findet aus irgend welcher Ursache trotzdem einmal ein vorzeitiges Erstarren statt, so trennt man durch Auflösen in kaltem Wasser die bereits entstandene Sulfosäure von dem noch unangegriffenen Naphtalin, welches man nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft in dem ursprünglichen, direkt wieder verwendbaren Zustande zurück erhält.

Man kann auch den Process dadurch abkürzen und zu einem kontinuirlichen machen, dass man das Naphtalin z. B. mit 2 Thln. 66gradiger Säure in den Kessel bringt, eine bestimmte Stundenzahl rühren, dann absetzen lässt, erst die abgeschiedene Schwefelsäure, dann die gebildete Rohsulfosäure unten abzieht und das in dünner Schicht obenauf schwimmende, noch unzersetzte Naphtalin für die folgende Operation im Kessel lässt. Man kann in dem Verfahren schwächergradige Säure wie 66gradige oder 100procentige anwenden, oder mit 66gradiger beginnen und diese während der Operation durch rauchende verstärken. Bei Anwendung von rauchender Säure allein bringt man zuerst das Naphtalin in den Kessel und setzt die Säure allmählich unter Abkühlung hinzu. Ein Ueberschuss von Schwefelsäuremonohydrat beeinträchtigt das Resultat nicht. Alle diese Modifikationen haben nur Einfluss auf die mehr oder weniger schnelle Einwirkung, beziehungsweise auf die Ausbeute bei gleicher Einwirkungsdauer.

Man kann, natürlich mit entsprechend etwas anderen Resultaten, feineres oder auch weniger fein gemahlenes, oder auch sublimirtes Naphtalin verwenden, oder das Naphtalin direkt mit der Schwefelsäure zusammen vermahlen.

Auch die Einwirkungstemperatur kann zwischen 0° und 80° C. gewählt werden. Als wesentliche Bedingungen dieses Verfahrens betrachten Erfinder aber nur die feine Vertheilung des Naphtalins und die unterhalb des Schmelzpunktes des Naphtalins liegende Einwirkungstemperatur.

Berücksichtigt man, dass bei dem früheren Verfahren ein grosser Theil des Naphtalins unzersetzt bleibt und die Unreinheit der dabei erhaltenen α-Säure, so besteht der Vortheil dieses Verfahrens dem gegenüber darin, dass man ohne Mehraufwand an Material bei weniger Arbeits- und Brennmaterialienverbrauch direkt ein viel reineres Produkt erhält.

Die nach obigem Verfahren dargestellte Naphtalin-α-sulfosäure besteht im Wesentlichen aus Naphtalin-α-monosulfosäure, ist, soweit nach den bekannten Methoden zu konstatiren war, frei von β-Säure und enthält nur noch wenige Procente nicht in Reaktion getretenen Naphtalins gelöst. Dieselbe liefert einerseits direkt reinere Salze als bisher erhalten, und damit auch ein reines α-Naphtol; sie ist aber auch vortheilhaft zur Ueberführung einer β-Säure, zur weiteren Sulfurirung bei minderer oder höherer Temperatur mittelst rauchender oder englischer Schwefelsäure oder zur Darstellung von Nitro-α-sulfosäure zu verwenden.

Ein noch reineres, fast schwefelsäurefreies Ausgangsmaterial für die Weiterverarbeitung erhält man durch Anrühren der krystallinisch erstarrten Rohnaphtalin-α-sulfosäure und Absaugen auf porösen, säurebeständigen Platten oder Pressen zwischen säurebeständigen Tüchern. Die reine Naphtalin-α-sulfosäure ist durchaus nicht so zerfliesslich, wie sie die Angaben der chemischen Literatur erscheinen lassen.

Patentanspruch. Die Darstellung von Naphtalin-α-monosulfosäure durch Behandeln von fein vertheiltem Naphtalin mit englischer Schwefelsäure, mit Gemischen von englischer und rauchender Schwefelsäure oder ausschliesslich mit so viel rauchender Schwefelsäure, dass ihr Gesammtgehalt an Anhydrid höchstens 80 Thle. auf 128 Thle. des angewendeten Naphtalins beträgt, bei Temperaturen unterhalb 70° C.

Zu Band II, Seite 1171: D. R.-P. Nr. 50440 vom 30. Mai 1889, zweiter Zusatz zum Patent Nr. 48523. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning. — Verfahren zur Darstellung grüner und blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe.

Die im Hauptpatent Nr. 48523 beschriebene neue Klasse echter Säurefarbstoffe ist erweitert worden durch Anwendung der dort beschriebenen Verfahren auf die folgenden m-Amidoleukobasen der Malachitgrünreihe:

m-Amidotrimethylbenzyldiamidotriphenylmethan:

$$HC\begin{cases} C_6H_4 . NH_2 \,(m) \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N\begin{cases} CH_3 \\ C_7H_7 \end{cases} \end{cases},$$

m-Amidotriäthylbenzyldiamidotriphenylmethan,

m-Amidodimethyläthylbenzyldiamidotriphenylmethan:

$$CH\begin{cases} C_6H_4 . NH_2 \text{ (m)} \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N\begin{cases} C_2H_5 \\ C_7H_7 \end{cases} \end{cases},$$

m-Amidodiäthylmethylbenzyldiamidotriphenylmethan,
m-Amidoäthylmethyldibenzyldiamidotriphenylmethan (symmetrisch):

$$CH\begin{cases} C_6H_4 . NH_2 \text{ (m)} \\ C_6H_4 . N\begin{cases} CH_3 \\ C_7H_7 \end{cases}, \\ C_6H_4 . N\begin{cases} C_2H_5 \\ C_7H_7 \end{cases} \end{cases}$$

m-Amidomethyläthylmethylbenzyldiamidotriphenylmethan,
m-Amidomethyläthyläthylbenzyldiamidotriphenylmethan,
m-Amidodimethyldibenzyldiamidotriphenylmethan (unsymmetrisch):

$$CH\begin{cases} C_6H_4 . NH_2 \text{ (m)} \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2, \\ C_6H_4 . N(C_7H_7)_2 \end{cases}$$

m-Amidodiäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan (unsymmetrisch),
m-Amidomethyläthyldibenzyldiamidothriphenylmethan (unsymmetrisch).

Nach Verfahren I des Hauptpatentes werden die Sulfosäuren dieser Leukobasen dargestellt und nach Verfahren II durch Oxydation in echte Farbstoffe übergeführt.

Die nämlichen Farbstoffe wurden erhalten durch Anwendung des Verfahrens III des Hauptpatentes auf die folgenden basischen Farbstoffe:

m-Amidotrimethylbenzyldiamidotriphenylkarbinol:

$$(HO)C\begin{cases} C_6H_4 . NH_2 \text{ (m)} \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2, \\ C_6H_4 . N\begin{cases} CH_3 \\ C_7H_7 \end{cases} \end{cases}$$

m-Amidotriäthylbenzyldiamidotriphenylkarbinol,
m-Amidodimethyläthylbenzyldiamidotriphenylkarbinol,
m-Amidodiäthylmethylbenzyldiamidotriphenylkarbinol,
m-Amidoäthylmethyldibenzyldiamidotriphenylkarbinol (symmetrisch),
m-Amidomethyläthylmethylbenzyldiamidotriphenylkarbinol,
m-Amidomethyläthyläthylbenzyldiamidotriphenylkarbinol,
m-Amidodimethyldibenzyldiamidotriphenylkarbinol (unsymmetrisch),
m-Amidodiäthyldibenzyldiamidotriphenylkarbinol (unsymmetrisch),
m-Amidomethyläthyldibenzyldiamidotriphenylkarbinol (unsymmetrisch).

Das physikalische und chemische Verhalten dieser Leukosulfosäuren und Farbstoffe entspricht vollständig den im Hauptpatent von diesen Körperklassen gemachten Angaben.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren von m-Amidotetralkyldiamidotriphenylmethanen, und zwar von:

m-Amidotrimethylbenzyldiamidotriphenylmethan,
m-Amidotriäthylbenzyldiamidotriphenylmethan,
m-Amidodimethyläthylbenzyldiamidotriphenylmethan,
m-Amidodiäthylmethylbenzyldiamidotriphenylmethan,
m-Amidoäthylmethyldibenzyldiamidotriphenylmethan (symmetrisch),
m-Amidomethyläthylmethylbenzyldiamidotriphenylmethan,
m-Amidomethyläthyläthylbenzyldiamidotriphenylmethan,

m-Amidodimethyldibenzyldiamidotriphenylmethan (unsymmetrisch),
m-Amidodiäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan (unsymmetrisch),
m-Amidomethyläthyldibenzyldiamidotriphenylmethan (unsymmetrisch),

darin bestehend, dass man an Stelle der im Hauptpatent unter Anspruch 1 aufgeführten m-Amidoleukobasen der Malachitgrünreihe die hier genannten verwendet.

2. Verfahren zur Darstellung echter Säurefarbstoffe, darin bestehend, dass man die unter I aufgezählten Sulfosäuren nach Verfahren II des Hauptpatentes oxydirt.

3. Verfahren zur Darstellung dieser Säurefarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der unter Anspruch 3 des Hauptpatentes aufgezählten m-Amidotetralkyldiamidotriphenylkarbinole die folgenden setzt:

m-Amidotrimethylbenzyldiamidotriphenylkarbinol,
m-Amidotriäthylbenzyldiamidotriphenylkarbinol,
m-Amidodimethyläthylbenzyldiamidotriphenylkarbinol,
m-Amidodiäthylmethylbenzyldiamidotriphenylkarbinol,
m-Amidoäthylmethyldibenzyldiamidotriphenylkarbinol (symmetrisch),
m-Amidomethyläthylmethylbenzyldiamidotriphenylkarbinol,
m-Amidomethyläthyläthylbenzyldiamidotriphenylkarbinol,
m-Amidodimethyldibenzyldiamidotriphenylkarbinol (unsymmetrisch),
m-Amidodiäthyldibenzyldiamidotriphenylkarbinol (unsymmetrisch),
m-Amidomethyläthyldibenzyldiamidotriphenylkarbinol (unsymmetrisch).

Zu Band II, Seite 1197: D. R.-P. Nr. 50450 vom 28. Mai 1889; I. Zusatz zum Patent Nr. 49149. — Badische Anilin- und Sodafabrik. — Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung Beizen färbender Oxyketonfarbstoffe.

Nach der in der Patentschrift Nr. 49149 angegebenen Methode sind noch folgende Oxyketonfarbstoffe erhalten worden:

I. Trioxyphenyltoluylketon aus Pyrogallol und α-Toluylsäure. Dieser Farbstoff bildet lange, gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 141 bis 142° C. und färbt wie das im Hauptpatent beschriebene Trioxybenzophenon.

II. Tetraoxyphenylnaphtylketon aus α-Naphtol und Gallussäure. Diese Verbindung krystallisirt aus unverdünntem Alkohol in derben grünen Prismen und schmilzt noch nicht bei 200° C.; sie färbt Baumwolle grünstichig gelb und giebt auf chromgebeizter Wolle schöne braungelbe Nüancen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Beizen färbenden Oxyketonfarbstoffen, darin bestehend, dass einerseits Pyrogallol mit α-Toluylsäure (an Stelle der im Patentanspruch des Hauptpatentes genannten Karbonsäuren) und andererseits α-Naphtol (an Stelle des in jenem Patentanspruch genannten Resorcins) mit Gallussäure, zu gleichen Molekülen unter Anwendung von Kondensationsmitteln (Chlorzink, Schwefelsäure, Tetrachlorzinn) durch Erhitzen condensirt werden.

Zu Band II, Seite 1197: D. R.-P. Nr. 50451 vom 28. Mai 1889; II. Zusatz zum Patent Nr. 49149. — Badische Anilin-

und Sodafabrik. — Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung Beizen färbender Oxyketonfarbstoffe.

Statt der in dem Verfahren des Hauptpatentes angewendeten freien Karbonsäuren können auch deren Chloride, bezw. Anhydride verwendet werden, und zwar nicht nur für die Darstellung der in dem oben angeführten Patent, sondern auch für die in dem Zusatzpatent Nr. 50 450 beschriebenen Oxyketonfarbstoffe.

Um z. B. das im Patent Nr. 49 149 unter Nr. 1 beschriebene Trioxybenzophenon aus Benzoylchlorid und Pyrogallol darzustellen, verfährt man wie folgt:

50 kg Pyrogallol werden langsam bei 80° in 55 kg Benzoylchlorid eingetragen. Nach Beendigung der anfangs ziemlich stürmischen Salzsäureentwickelung werden 100 kg Chlorzink zugegeben und unter beständigem Rühren die Temperatur während zwei bis drei Stunden auf 140° C. gehalten.

Die Schmelze wird dann in 3000 Liter Wasser gelöst, mit Thierkohle bis zur Entfärbung gekocht und filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich der Farbstoff in feinen Nadeln ab.

Bei Anwendung von Benzoësäureanhydrid zur Darstellung desselben Farbstoffs wird folgendermaassen verfahren:

50 kg Pyrogallol und 50 kg Benzoësäureanhydrid werden bei 145° mit 100 kg Chlorzink unter stetigem Rühren während circa drei Stunden verschmolzen, die Schmelze wird dann, wie oben angegeben, weiter verarbeitet.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Beizen färbenden Oxyketonfarbstoffen, darin bestehend, dass Pyrogallol entweder mit Propionylchlorid, Normalbutyrylchlorid, Valerylchlorid, Benzoylchlorid, Parachlorbenzoylchlorid, Salicylchlorid oder mit Propionsäureanhydrid, Normalbuttersäureanhydrid, Valeriansäureanhydrid, Benzoësäureanhydrid (an Stelle der entsprechenden, im Patentanspruche des Hauptpatentes genannten Karbonsäuren), beziehungsweise mit α-Toluylsäurechlorid (an Stelle der im Patentanspruch des ersten Zusatzpatentes genannten α-Toluylsäure) zu gleichen Molekülen unter Anwendung von Kondensationsmitteln (Chlorzink, Schwefelsäure, Tetrachlorzinn) durch Erhitzen kondensirt wird.

Zu Band II, Seite 341: D. R.-P. Nr. 50463 vom 17. Februar 1889. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Comp. — Verfahren zum Färben mit Benzoazurin, Azoviolett und Heliotrop.

Werden die in den Patentschriften Nr. 38802, 40247, 43 204, 44650, 44 775 und 47 136 beschriebenen Farbstoffe, welche der Einwirkung von Tetrazodiphenoläthern auf Amine, Phenole und deren Sulfosäuren entstammen, mit Lösungen von Metallsalzen versetzt, so ergiebt sich eine auffallende Verschiedenheit unter den entstehenden Niederschlägen.

Während die Farbentöne der mit der Mehrzahl der Metallsalze erzeugten Niederschläge stumpf sind und sich von den Farbentönen der direkten Farbstoffniederschläge nur wenig unterscheiden, erzeugen speciell Kupfersalze prachtvolle Farblacke, welche ausserordentlich widerstandsfähig gegen Seife sind und somit den Schlüssel dazu liefern, diese Farbstoffe, welche nach dem direkten Färben die unangenehme Eigenschaft zeigen, beim Waschen mit Seife abzufärben (zu bluten), widerstandsfähiger gegen Seife zu machen.

Kocht man z. B. einen Baumwollstrang, welcher mit Benzoazurin G des Handels (dem Farbstoff aus Tetrazodiphenoläther und α-Naphtol-α-monosulfosäure) gefärbt ist, einige Zeit mit einer schwachen Lösung von Kupfervitriol oder einem anderen Kupfersalz, so wird der Lösung das Kupfer entzogen, indem sich auf der Faser eine Kupferverbindung des Farbstoffs bildet, welche nicht nur der Seife besser als der ursprüngliche Farbstoff widersteht, sondern ausserdem eine mehr nach Grün hinneigende blaue Nüance zeigt und daher werthvoller ist.

In noch viel höherem Maasse wird dieses Resultat erzielt, wenn man den aus Tetrazodiphenoläther und der sogenannten Cleve'schen α-Naphtolmonosulfosäure dargestellten, im Handel unter dem Namen „Benzoazurin 3G“ bekannten Farbstoff, nachdem derselbe auf der Faser fixirt ist, mit Kupfersalzlösungen kocht. Hierbei wird das Produkt derartig vortheilhaft verändert, dass es kaum als Benzoazurin 3G wieder zu erkennen ist, indem die blaue Nüance noch bedeutend mehr Grün aufweist.

In ähnlicher Weise wird das aus Tetrazodiphenoläther, 1 Mol. α-Naphtolmonosulfosäure und 1 Mol. α-Naphtylaminmonosulfosäure dargestellte, im Handel unter dem Namen „Azoviolett“ bekannte röthlichviolett färbende Produkt durch Kochen mit Kupfersalzlösungen blau, mit nur schwach violettem Schein, ohne beim nachherigen Seifen seine ursprüngliche Farbe (röthlichviolett) wieder anzunehmen.

So wird das aus Dianisidin und alkylirter β-Naphtylaminmonosulfosäure dargestellte violettroth färbende Heliotrop violett, kurz, alle Produkte der oben angeführten Patente verändern beim Kochen mit Kupfervitriol ihre Farbe, werden mehr blau und sind bedeutend widerstandsfähiger gegen Seifen.

Wendet man an Stelle von Kupfervitriol andere Metallsalze, z. B. Nickelsulfat oder Zinksulfat, an, so wird dadurch zwar auch die Widerstandsfähigkeit gegen Seife erhöht, die Nüance dagegen nicht verändert. Dazu kommt ein weiterer, wesentlich neuer technischer Effekt. Die so behandelten Farbstoffe, welche bisher vorschriftsmässig nur wenig lichtecht waren, erwiesen sich nach dieser Behandlung als absolut lichtecht und bilden jetzt, soweit sie von blauer Farbe sind, vortreffliche Ersatzmittel für Indigo, welche ihm nicht nur ebenbürtig, sondern sogar überlegen sind. Auch der oft zu Klagen Anlass gebende Uebelstand, dass diese violetten oder blauen Farbstoffe in der Wärme, beim Trocknen oder bei der Appretur roth werden, wird durch diese Behandlung gänzlich beseitigt.

Aehnlich wie die Ausfärbungen auf Baumwolle, verhalten sich die mit den Farbstoffen der obigen Patente auf Wolle erzeugten Färbungen, indem auch diese durch Kochen mit Kupfervitriol mehr grün und mehr walkecht, durch Behandlung mit Nickelsulfat ausschliesslich mehr seifenecht werden.

Nach den bis jetzt angestellten Versuchen scheint dieses eigenthümliche und interessante Verhalten nur den Abkömmlingen der Diamidodiphenoläther und analogen Produkten zuzukommen, da sowohl die Farbstoffe des Benzidins, wie diejenigen des Tolidins, wenn man sie in der oben beschriebenen Weise behandelt, nicht werthvoller, sondern erheblich weniger brauchbar, nämlich meist stumpfer werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung licht- und seifenechter Färbungen mit den den Diamidodiphenoläthern entstammenden, in den Patentschriften 38 802, 40 247 und 43 204 beschriebenen Farbstoffen Benzoazurin G, 3G, Azoviolett und Heliotrop, darin bestehend, dass man die auf der Faser in bekannter Weise fixirten Farbstoffe mit Salzen von Kupfer, Nickel oder Zink behandelt, beziehungsweise kocht.

Zu Bd. II, S. 765: D. R.-P. Nr. 50467 vom 13. April 1889. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. — Verfahren zur Darstellung blauschwarzer, indulinartiger Farbstoffe aus Safraninen.

Die im Handel unter dem Namen „Safranine" bekannten rothen Farbstoffe werden in tief blauschwarze Produkte, welche die charakteristische Eigenschaft besitzen, sowohl tannirte wie auch ungebeizte Baumwolle intensiv anzufärben, übergeführt, wenn man sie mit p-Phenylendiamin zusammenschmilzt.

Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen Farbstoffe ist folgendes:

Man schmilzt etwa 2 Thle. Safranin mit 1 Thl. p-Phenylendiamin zusammen und erhitzt auf 170 bis 190°, bis sich die Schmelze in verdünnter Salzsäure mit tief blauschwarzer Farbe löst.

Die Schmelze wird nach dem Erkalten in verdünnter Salzsäure gelöst und aus dem Filtrat der Farbstoff ausgesalzen.

Man erhält nach diesem Verfahren, bei welchem Aenderungen der Mengenverhältnisse, der Temperatur und der Einwirkungsdauer nur geringe Nüancenunterschiede in den Produkten hervorrufen, mit den im Handel bekannten „Pheno-" und „Tolusafraninen", wie solche durch Oxydation von 1 Mol. Phenylendiamin, bezw. Toluylendiamin mit 2 Mol. Anilin resp. Toluidin entstehen, tief blauschwarze Farbstoffe, welche tannirte und ungebeizte Baumwolle tief blauschwarz anfärben.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung blauschwarzer, indulinartiger Farbstoffe, darin bestehend, dass man die im Handel unter den Namen Pheno- und Tolusafranine bekannten rothen Farbstoffe auf p-Phenylendiamin bei 150 bis 200° einwirken lässt.

Zu Band I, Seite 732: D. R.-P. Nr. 50486 vom 16. Juli 1889. — K. Oehler. — Verfahren zur Darstellung zweier Diamidobenzenylamidophenylmercaptane.

Nach A. W. Hofmann (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, S. 1223) entsteht aus Benzenylamidophenylmercaptan, $C_6H_5—C<^{N}_{S}>C_6H_4$ (Benzenylamidothiophenol, Beilstein, Handbuch der organ. Chemie, II. Aufl., Bd. II, S. 752), durch Behandlung mit Salpeterschwefelsäure ein bei 188° schmelzendes, bei der Reduktion ein krystallinisches Monoamidoderivat lieferndes Mononitroderivat. Unter geeigneten Bedingungen erhält man aus dem Benzenylamidophenylmercaptan ein Gemenge zweier isomerer Dinitroverbindungen, welche durch Reduktion in die entsprechenden Diamidoderivate übergeführt werden können. Die so erhaltenen Basen gehen durch salpetrige Säure in Tetrazoverbindungen über, welche bei der Kombination mit Aminen, Phenolen oder deren Sulfo-, resp. Karbonsäuren Farbstoffe liefern, welche die werthvolle Eigenschaft besitzen, ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade anzufärben.

Zur Darstellung der Dinitroverbindungen lässt man auf 1 Mol. Benzenylamidophenylmercaptan in Schwefelsäurelösung 2 Mol. Salpetersäure einwirken. Man verfährt beispielsweise folgendermaassen:

1 Thl. Benzenylamidophenylmercaptan wird in 5 Thln. Schwefelsäure von 66° B. gelöst. Zur Lösung lässt man allmählich 1,4 Thle. einer Salpeterschwefelsäure laufen, die 46 Proc. HNO_3 enthält. Die Nitrirung vollzieht sich unter bedeutender Wärmeentwickelung; man lässt die Temperatur zweckmässig nicht über 50 bis 60° C. steigen. Nach beendeter Nitrirung giesst man in kaltes Wasser, wodurch die Dinitroverbindung in gelben Flocken abgeschieden wird, die nach dem Abfiltriren und Waschen direkt weiter verarbeitet werden können.

Das so erhaltene Produkt besteht aus zwei isomeren Dinitroverbindungen; es ist schwer in Alkohol, leicht in Nitrobenzol löslich. Durch mehrfaches Umkrystallisiren des Rohprodukts aus einer Mischung von Nitrobenzol und Alkohol erhält man gelbliche Nadeln, die bei 218 bis 220° schmelzen und, da sie bei der Reduktion zwei isomere Basen liefern, aus einer Molekülverbindung der beiden isomeren Dinitrobenzenylamidophenylmercaptane bestehen.

Die Ueberführung der Dinitroverbindungen in die entsprechenden Basen kann mit Hülfe der allgemein bekannten Reduktionsmethoden bewirkt werden. Man kann beispielsweise wie folgt verfahren:

1 Thl. Dinitrobenzenylamidophenylmercaptan und 2,4 Thle. Zinn werden mit 6 bis 7 Thln. Salzsäure von 20° B. übergossen und bis zur Auflösung der Dinitroverbindung erwärmt. Beim Erkalten scheiden sich dann die Zinnchlorürdoppelsalze der Chlorhydrate beider Basen in gelben krystallinischen Massen ab. Man fällt aus der Lösung derselben die Basen nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff durch Alkalien oder essigsaures Natron und erhält sie so in Gestalt krystallinischer Flocken, die ein Gemenge zweier isomerer Basen sind, die als Diamidobenzenylamidophenylmercaptan L und Diamidobenzenylamidophenylmercaptan S bezeichnet werden sollen.

Zur Trennung der beiden Isomeren kann man sich entweder der fractionirten Krystallisation aus Alkohol oder ähnlichen Lösungsmitteln bedienen, in denen die Base S schwerer löslich ist als die Base L, oder besser den Umstand benutzen, dass das Oxalat der Base S von heisser, wässeriger Oxalsäurelösung nur spurenweise aufgenommen wird, während das Oxalat der Base L dadurch leicht und vollständig gelöst wird.

Zur Ausführung dieser Trennung suspendirt man beispielsweise 1 Thl. des Basengemisches in 10 Thln. heissen Wassers, giebt eine Lösung von 2 Thln. Oxalsäure in 10 Thln. heissen Wassers hinzu und rührt unter Erwärmen einige Zeit durch. Man filtrirt alsdann und wäscht den Rückstand mit heisser, verdünnter Oxalsäurelösung aus. Auf dem Filter bleibt das Oxalat der Base S, während das Oxalat der Base L im Filtrat enthalten ist. Durch Behandeln des Rückstandes, respektive der Lösung mit Alkalien erhält man die freien Basen.

Das Diamidobenzenylamidophenylmercaptan S löst sich in Alkohol ziemlich schwer mit blauer Fluorescenz und wird daraus in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 255 bis 256° erhalten. Seine Salze sind gelb gefärbt und meist gut krystallisirbar.

Das Chlorhydrat bildet gelbe, in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln; aus seiner wässerigen Lösung wird durch Oxalsäure die Base vollständig als Oxalat, durch Schwefelsäure als Sulfat gefällt, das auch in heissem Wasser ganz unlöslich ist.

Das Diamidobenzenylamidophenylmercaptan L wird aus verdünntem Alkohol, in dem es ebenfalls mit blauer Fluorescenz löslich ist, in Nadeln erhalten, die bei 208° schmelzen. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leichter löslich als die Base S. Seine gelb gefärbten Salze zeigen

namentlich in sauren Flüssigkeiten im Allgemeinen ebenfalls grössere Löslichkeit als die der isomeren Base. Schwefelsäure und oxalsaures Ammoniak, aber nicht freie Oxalsäure fällen die wässerige Lösung des Chlorhydrats unter Bildung des Sulfats, respektive Oxalats. Die aus der Base L erhaltenen Azofarbstoffe sind erheblich gelbstichiger, als die aus der Base S dargestellten.

Patentansprüche: 1. Darstellung eines Gemisches zweier isomerer Diamidobenzenylamidophenylmercaptane durch Behandeln von 1 Mol. Benzenylamidophenylmercaptan in Schwefelsäurelösung mit 2 Mol. Salpetersäure und Reduktion der hierdurch entstehenden Dinitroverbindungen.

2. Trennung der isomeren Diamidobenzenylamidophenylmercaptane durch Behandeln des nach Patentanspruch 1 erhaltenen Basengemenges mit überschüssiger wässeriger Oxalsäurelösung.

Zu Band I, Seite 624: D. R.-P. Nr. 50506 vom 5. April 1889. — Dr. Otto N. Witt. — Verfahren zur Darstellung von α-β-Dioxynaphtalin-β-monosulfosäure.

Monosulfosäuren des α-β-Dioxynaphtalins sind bisher nicht bekannt. Eine derartige Säure lässt sich aus der vom Erfinder (Ber. XXI, 3474) beschriebenen und schon von Meldola (Journ. Chem. Soc. 1881, I, 47) und Griess (Ber. XIV, 2042) beobachteten Amido-β-naphtol-β-monosulfosäure auf ähnliche Weise erhalten, wie aus dem Amido-β-naphtol das α-β-Dioxynaphtalin (β-Naphtolhydrochinon) gewonnen wird, nämlich durch Oxydation zu β-Naphtochinonsulfosäure und nachfolgende Reduktion.

Die zur Darstellung von β-Naphtochinon aus Amido-β-naphtol von Stenhouse und Groves und vom Erfinder benutzten Oxydationsmittel (Kaliumbichromat, bezw. Eisenchlorid) sind zur Bereitung der β-Naphtochinon-β-monosulfosäure in praktisch hinlänglicher Weise nicht anwendbar.

Beispiel I. Oxydation mit Salpetersäure. Zu reiner Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,2 fügt man allmählich und unter Umrühren bei guter Kühlung ihr eigenes Gewicht reiner (durch Auflösen in Natriumbisulfit oder Monosulfit, Filtriren und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigter) Amido-β-naphtol-β-sulfosäure. Dieselbe löst sich unter Gelbfärbung. Die Lösung erstarrt nach einiger Zeit zu einem Brei goldgelber Krystalle des Ammoniaksalzes der β-Naphtochinon-β-monosulfosäure. Diese Krystalle werden abgepresst, sofort in kaltem Wasser gelöst und mit so viel einer Lösung von schwefliger Säure versetzt, dass die zunächst sich sehr dunkel färbende Lösung wieder farblos wird. Diese Lösung wird eingedampft, wobei das Ammoniaksalz der α-β-Dioxynaphtalin-β-monosulfosäure in weissen, perlglänzenden Blättern sich ausscheidet.

Beispiel II. Oxydation mit Brom. Zu 11 Gewthln. reiner, mit Wasser zum Brei angeschlämmter und mit Eis versetzter Amido-β-naphtol-β-sulfosäure lässt man unter Umrühren 9 Gew.-Thle. Brom hinzufliessen. Es entsteht eine klare, tiefgelbe Lösung, welche sofort bis zur völligen Entfärbung mit wässeriger Schwefligsäure versetzt und dann eingedampft wird, wobei sich ebenfalls das Ammoniaksalz der α-β-Dioxynaphtalin-β-monosulfosäure ausscheidet.

Beispiel III. Oxydation mit Bleisuperoxyd. Zu 11 Gewthln. reiner, mit Wasser zum Brei angeschlämmter und mit 6 Gewthln. Schwefelsäure

versetzter Amido-β-naphtol-β-monosulfosäure lässt man unter Kühlung 12 Gewthle. Bleisuperoxyd in feinster Vertheilung in Pastenform hinzufliessen. Die entstandene gelbe Lösung wird vom Niederschlage abgetrennt und mittelst wässeriger Schwefligsäure reducirt und in beschriebener Weise weiter behandelt.

Das nach einem der genannten oder einem ähnlichen Verfahren erhaltene Ammoniaksalz der α-β-Dioxynaphtalin-β-monosulfosäure ist ein luftbeständiger weisser Körper, welcher sich in Wasser leicht löst. Diazoverbindungen reagiren auf diese Lösung unter Bildung von Azofarbstoffen.

Patentanspruch: Die Darstellung von α-β-Dioxynaphtalin-β-monosulfosäure, beziehungsweise deren Salzen durch Oxydation der Amido-β naphtol-β-monosulfosäure mittelst Salpetersäure, molekularem Chlor oder Brom oder Bleisuperoxyd und Schwefelsäure und Reduktion der entstandenen β-Naphtochinonmonosulfosäure mittelst schwefliger Säure.

Zu Band II, Seite 1146: D. R.-P. Nr. 50525 vom 9. Mai 1888. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. — Verfahren zur Darstellung eines geschwefelten Paratoluidins.

Zur Herstellung der geschwefelten Base verfährt man am besten in folgender Weise:

10 kg Paratoluidin werden geschmolzen und in dieselben 6 bis 7 kg Schwefel eingetragen; die so erhaltene Schmelze erhitzt man darauf in einem Oelbade auf 200 bis 220° C. Es beginnt eine stürmische Schwefelwasserstoffentwickelung. Man steigert die Temperatur bis zu 250° C. und erhitzt so lange, bis mit Bleipapier kein Schwefelwasserstoff mehr nachweisbar ist. Es bildet sich eine tief braungelb gefärbte Schmelze, welche, auf Bleche gegossen und pulverisirt, jenes geschwefelte Produkt enthält, das bei der Sulfurirung Sulfosäuren liefert, deren Natronsalze ungebeizte Baumwolle gelb färben.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer neuen geschwefelten Base des Thioparatoluidins durch Einwirkung von 4 Atomen oder mehr Schwefel auf 2 Mol. Paratoluidin bei 180° übersteigender Temperatur.

Zu Band II, Seite 803: D. R.-P. Nr. 50534 vom 10. Mai 1889. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning. — Verfahren zur Isolirung eines Farbstoffes der Indulinreihe.

Nach den Angaben von O. N. Witt (Chem. Soc. 1883, I, 112; Berl. Ber. 20, 1538) entsteht bei der gewöhnlichen Indulinschmelze (2 Thle. Amidoazobenzol, 1 Thl. salzsaures Anilin, 4 Thle. Anilin) zunächst Azophenin, nach dem Verschwinden des letzteren neben dem „typischen Indulin: $C_{18}H_{15}N_3$, auch noch die beiden höheren Induline: $C_{30}H_{23}N_5$, und dessen Phenylderivat $C_{36}H_{27}N_5$" (Ber. 20, 1539).

Die Mengenverhältnisse, in welchen sich diese Körper bilden, variiren mit den Versuchsbedingungen: Menge des salzsauren Anilins, Temperatur und Verdünnungsmittel.

Unter gewissen Bedingungen entsteht bei der Indulinschmelze mit Amidoazobenzol in der Hauptsache neben geringen Mengen obiger Körper

ein bisher nicht beschriebenes Indulin von technisch werthvollen Eigenschaften. Dieses Indulin liefert wasserlösliche Salze, sowohl mit organischen als unorganischen Säuren. Besonders durch die Beständigkeit seiner Salze mit organischen Säuren zeichnet es sich vor den bisher bekannten Produkten der Indulinschmelze aus und gestattet dadurch seine Anwendung für den Zeugdruck. Auf der Löslichkeit dieser Base in verdünnten organischen Säuren basirt die Trennungsmethode derselben von den anderen Produkten der Indulinschmelze. Der Base kommt die Formel $C_{24}H_{18}N_4$ zu und ihr salzsaures Salz enthält 9,1 Proc. HCl entsprechend der Formel $C_{24}H_{18}N_4 . HCl$.

Das Chlorhydrat der Base (erhalten durch Fällen des Acetats mit überschüssiger Salzsäure) bildet bronceglänzende Krystalle, die sich leicht in warmem Wasser mit blauvioletter Farbe lösen und aus dieser Lösung durch Zusatz von Salzsäure wieder gefällt werden. Die Base löst sich in Alkohol und Aether mit fuchsinrother Farbe und krystallisirt aus Aether in glänzenden Blättchen. Das Acetat der Base ist leicht löslich in Wasser.

Die Bedingungen, unter denen sich diese Base hauptsächlich in der Indulinschmelze bildet, trifft man am besten beim Einhalten folgenden Verfahrens:

1. Indulinschmelze. Der Ansatz enthält viel mehr salzsaures Anilin, als der gewöhnliche von O. N. Witt (Ber. XX) beschriebene, nämlich:

		Witt
Amidoazobenzol	2 Thle.	2 Thle.
Salzsaures Anilin	2,4 „	1 „
Anilin	5,7 „	4 „

In Folge der Anwendung der grösseren Menge salzsauren Anilins verläuft die Schmelze sehr rasch und liefert hauptsächlich Indulin: $C_{24}H_{18}N_4$, und nur geringe Mengen seiner Phenylirungsprodukte. Eine Schmelze mit 25 kg Amidoazobenzol dauert — gerechnet vom Beginne der Azopheninbildung bis zum Verschwinden des Azophenins und vollendeter Indulinbildung — 5 Minuten. Die Azopheninbildung beginnt bei circa 115°, dann erfolgt unter Selbsterwärmung der Schmelze auf 135 bis 140° die Indulinbildung.

Die fertige Schmelze wird in überschüssige, verdünnte, heisse (60°) Salzsäure eingetragen, ausgekocht, nach dem Erkalten auf einem Filter gesammelt und mit verdünnter Salzsäure gewaschen.

2. Abscheidung der Basis $C_{24}H_{18}N_4$. Das Gemenge der salzsauren Induline (feuchte Presskuchen von circa 70 Proc. Trockengehalt und von bekanntem Salzsäuregehalt) wird mit etwa der dreifachen Menge Wasser und der berechneten Menge Aetznatron in einem Kollergange so lange verarbeitet, bis sich eine abfiltrirte, gut ausgewaschene Probe in Alkohol rein fuchsinroth löst. Nun wird die Masse in einem Druckkessel mit Rührer mit noch mehr Wasser angerührt. In einer Filterpresse sammelt man das Basengemenge und wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion der Waschwässer.

Das Basengemenge wird nun in einem geeigneten Druckgefäss mit der 100- bis 120 fachen Menge einprocentiger Essigsäure unter einem Druck von $1^1/_2$ bis 2 Atmosphären etwa eine Stunde ausgekocht, dann wird heiss durch eine Filterpresse filtrirt. Das Filtrat enthält das Acetat des Indulins: $C_{24}H_{18}N_4$, während alle übrigen Farbstoffe in der Filterpresse zurück bleiben. Aus dem erkalteten Filtrate wird die Basis $C_{24}H_{18}N_4$ mit Natron gefällt und in einer Filterpresse gesammelt.

Eigenschaften der Basis. Leicht löslich in Aether, Benzol und heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Farbe der Lösungen: rein fuchsinroth. Krystallisirt aus Alkohol in grünbraunen, metallglänzenden Krystallen, welche bei 255 bis 260° sich zersetzen, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen. Acetylirt sich leicht beim Kochen mit Eisessig oder beim gelinden Erwärmen mit Essigsäureanhydrid. Die Acetylverbindung löst sich in Alkohol und Aether mit gelbrother Farbe; sie schmilzt nicht unzersetzt.

Elementaranalyse des salzsauren Salzes:

Berechnet für $C_{24}H_{18}N_4 . HCl$		Gefunden
C	72,3	72,0
H	4,7	5,4
N	14,3	14,1
HCl	9,0	9,0

Beim Erhitzen der Basis oder ihrer Salze mit Anilin und Anilinsalz auf 160 bis 180° tritt Phenylirung ein; das Endprodukt derselben ist das in Alkohol unlösliche „Indulin 6 B" von Witt und Thomas (Chem. Soc. 1883, S. 112) (Unterschied vom Azodiphenylblau: $C_{18}H_{15}N_3$ von Hofmann und Geyger [Ber. V, 472], welches beim Phenyliren nicht „Indulin 6 B" giebt).

3. Salze der Basis $C_{24}H_{18}N_4$. Die Salze der Basis sind in kaltem und warmem Wasser mit rothvioletter Farbe löslich.

Das salzsaure Salz erhält man analysenrein beim Fällen einer essigsauren Lösung der Basis mit überschüssiger Salzsäure. Es stellt so braune, metallglänzende Krystalle dar, welche in Wasser leicht löslich sind; aus der wässerigen Lösung wird es durch die geringsten Mengen Salzsäure ausgefällt. In dieser Form enthält es 9 Proc. Salzsäure entsprechend der Formel $C_{24}H_{18}N_4 . HCl$. Löst man es aber in Alkohol und fällt mit viel concentrirter Salzsäure, so erhält man ein schwarzblaues, in Wasser schwer lösliches Salz mit 20 Proc. Salzsäure, entsprechend der Formel $C_{24}H_{18}N_4 . 3 HCl$. Das Acetat krystallisirt beim Koncentriren seiner wässerigen Lösung in Form violetter, matt schimmernder Blättchen:

Das Tartrat verhält sich wie das Acetat.

Das citronensaure Salz krystallisirt in braunen Blättchen; es ist schwerer löslich als die vorigen.

Das lävulinsaure Salz krystallisirt nicht.

Patentanspruch: Verfahren zur Isolirung des Indulins: $C_{24}H_{18}N_4$, darin bestehend, dass man die Produkte der Indulinschmelze (2 Thle. Amidoazobenzol, 5 Thle. Anilin, 3,9 Thle. salzsaures Anilin), mit Alkali in freie Base übergeführt, das Gemenge mit verdünnter organischer Säure auszieht und den in Lösung gegangenen Farbstoff durch Eindampfen gewinnt.

Zu Band II, Seite 700: D. R.-P. Nr. 50612 vom 5. Januar 1889. — A. Leonhardt und Co. — Verfahren zur Darstellung von schwarzen Farbstoffen durch Einwirkung der Nitrosoderivate tertiärer aromatischer Amine auf Oxydiphenylamine.

Bekanntlich sind zuerst von R. Meldola (Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 12, S. 2065 und Bd. 14, S. 532) durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phenole Farbstoffe von rother bis violetter Nüance erhalten worden.

Andererseits stellte N. O. Witt durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin oder Nitrosodiäthylanilin auf aromatische Amine Farbstoffe her, deren Nüance als roth, violett, blau oder grün angegeben wird. (D. R.-P. Nr. 15272 und D. R.-P. Nr. 19224.)

Es hat sich gezeigt, dass man durch Einwirkung der Nitrosoderivate tertiärer aromatischer Amine auf m-Oxydiphenylamine zu Farbstoffen gelangt, welche mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle zum Unterschiede von oben erwähnten, früher dargestellten Farbstoffen rein grau bis tiefschwarz und echt gegen Licht, Luft, Säure und Seife färben.

Die so erhaltenen Substanzen gehören einer neuen Klasse von Farbstoffen an; welche ihrer chemischen Natur nach gleichzeitig Derivate des Oxazins und Azoniumverbindungen sind (R. Nietzki, Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 21, S. 1736; N. O. Witt, Ber. 21, S. 719).

Als Repräsentanten dieser neuen zur Kombination mit Nitrosokörpern verwendeten Komponenten sind zu nennen: m-Oxydiphenylamin, m-Oxyphenylparatolylamin, m-Oxyphenylxylylamin und Aethoxy-m-oxydiphenylamin.

Das Verfahren, welches zur Anwendung bei der Darstellung der Farbstoffe gelangt, wird durch folgendes Beispiel erläutert:

7 kg Dimethylanilin werden in 16 kg Salzsäure gelöst und durch 4,5 kg Natriumnitrit in die Nitrosoverbindung übergeführt, abfiltrirt und gepresst.

Den Presskuchen, bestehend aus salzsaurem Nitrosodimethylanilin, giebt man zu einer Lösung von 3,5 kg Oxydiphenylamin in 20 Liter Sprit und erhitzt zum Sieden; es tritt alsbald Reaktion ein, die ohne weitere Wärmezufuhr zu Ende geht. Zur Neutralisation des nebenher entstandenen Amidodimethylanilins setzt man 2 kg Salzsäure zu, kocht auf und fällt den gebildeten Farbstoff mit Chlorzink und Kochsalz aus. Derselbe bildet getrocknet ein schwarzes Pulver, das sich im Wasser leicht auflöst.

Anstatt des salzsauren Nitrosodimethylanilins kann man auch ein anderes Salz desselben verwenden, z. B. das schwefelsaure, anstatt Aethylalkohol auch andere Lösungsmittel, z. B. Eisessig, Methylalkohol. Ersetzt man das Nitrosodimethylanilin durch die äquivalente Menge Nitrosodiäthylanilin oder das Oxydiphenylamin durch äquivalente Mengen Oxyphenyltolylamin, Oxyphenylxylylamin etc., ohne an dem Verfahren sonst etwas zu ändern, so entstehen Farbstoffe von fast gleichen Eigenschaften, deren Nüancen nur sehr unbedeutend differiren.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen, welche tannirte Baumwolle echt schwarz färben, durch Einwirkung von

Nitrosodimethylanilin	auf	m-Oxydiphenylamin;
„	„	m-Oxyphenyl-p-tolylamin;
„	„	m-Oxyphenylxylylamin oder
„	„	Aethoxy-m-oxydiphenylamin und von
Nitrosodiäthylanilin	„	m-Oxydiphenylamin;
„	„	m-Oxyphenyl-p-tolylamin;
„	„	m-Oxyphenylxylylamin.

Zu Band II, S. 1236: D. R.-P. Nr. **50613** vom 13. Februar 1889; Zusatz zum Patent Nr. 50077 — Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. — Verfahren zur Darstellung von Salzen einer neuen Thionaphtolsulfosäure.

Bei dem weiteren Verfolg der in der Patentschrift Nr. 50 077 beschriebenen Reaktion wurde eine neue Thionaphtolsulfosäure durch Erhitzen der α-Naphtolsulfosäure (aus Naphthionsäure) mit Schwefel und Alkali erhalten. Dieselbe wird als Thionaphtolsulfosäure C bezeichnet.

Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man in derselben Weise wie bei der Herstellung der Thionaphtolsulfosäure B, indem man nämlich 5,5 kg des Natronsalzes der α-Naphtolsulfosäure aus Naphthionsäure in 50 Liter Wasser auflöst, mit 4,8 kg Natronlauge von 40° B. versetzt und dieses Gemenge zum Kochen erhitzt. Man trägt sodann 2,5 kg fein gepulverten Schwefel in die siedende Flüssigkeit ein, wobei der Schwefel sich rasch auflöst. Die weitere Verarbeitung geschieht so, wie sie für die Thionaphtolsulfosäure B im Hauptpatent angegeben ist.

Zur Charakterisirung der Thionaphtolsulfosäure C und deren Salze möge Folgendes dienen:

Die freie Säure konnte bisher in reinerem Zustande noch nicht erhalten werden.

Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich und scheiden sich auf Zusatz von Kochsalz zu diesen Lösungen in Form von schleimigen, gelblichweissen Flocken aus. Das Natronsalz ist in Alkohol ziemlich leicht löslich. Das für die Thionaphtolsulfosäure C charakteristische Baryumsalz fällt auf Zusatz von Chlorbaryum zu einer stark verdünnten, schwach angesäuerten Lösung des Natriumsalzes in grauweissen Flocken aus. (Aus α-naphtolsulfosaurem Natron wird unter denselben Bedingungen kein Niederschlag erhalten.) Das Baryumsalz ist nach dem Trocknen selbst in kochendem Wasser so gut wie unlöslich, während α-naphtolsulfosaures Baryum sich leicht in Wasser löst. Auf Zusatz von Alkalien, am besten von Ammoniak, geht jedoch das Barytsalz der Thionaphtolsulfosäure leicht mit gelber Farbe in Lösung, scheidet sich aber beim Hinzufügen einer Säure beim Erkalten wieder aus.

Es ist bis jetzt nicht gelungen, die Zusammensetzung der Thionaphtolsulfosäure resp. deren Salze mit Genauigkeit festzustellen, da deren Salze nicht krystallisiren und sich überdies beim versuchten Umkrystallisiren unter Abscheidung von Schwefel zersetzen. Der bei der Analyse gefundene Schwefelgehalt des Natriumsalzes entsprach dem Verhältniss von 1 Atom Schwefel auf 2 Mol. α-Naphtolsulfosäure.

Wird die Thionaphtolsulfosäure C mit überschüssigem Alkali längere Zeit gekocht oder bei höherer Temperatur unter Druck erhitzt, so wird sie unter Abspaltung der Sulfogruppe in dasjenige Thio-α-naphtol umgewandelt, welches auch direkt durch Behandeln von α-Naphtol mit Schwefel erhalten wird.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Salzen einer neuen Thionaphtolsulfosäure, genannt Thionaphtolsulfosäure C, darin bestehend, dass man α-Naphtolsulfosäure aus Naphthionsäure mit Alkali und Schwefel erhitzt.

Anhang.

Analyse der künstlichen organischen Farbstoffe.

Die in den Handel kommenden Farbstoffe bilden theils Krystalle, theils Pulver, theils mit Wasser, Glycerin etc. angeriebene Pasten, seltener wässerige oder spirituöse Lösungen. Sie sind öfters chemisch rein (Fuchsinkrystalle, Krystallviolett), meistens jedoch mit Kochsalz, Glaubersalz, Dextrin, Magnesiumsulfat etc. gemengt. Diese Beimengungen rühren theils von der Fabrikation her, theils sind sie später absichtlich zugesetzt, um den Farbstoff auf eine bestimmte Stärke (Type) zu bringen. Diese Zusätze werden auch bisweilen in betrügerischer Absicht gemacht und sind dann als Verfälschungen anzusehen [1]).

A. Analyse von Farbstoffen in Substanz.

1. Qualitative Analyse.

a) *Einheitliche Farbstoffe.*

Einem geübten Farbenchemiker und Färber fällt es nicht schwer, durch einige Reaktionen und Probefärbungen einen bekannten Farbstoff in Substanz zu erkennen. Eine derartige Untersuchung wird ausserdem noch durch zahlreiche über diesen Gegenstand erschienene

---

[1]) F. Ehrlich, Ueber die Verfälschungen der Theerfarbstoffe (Anilinfarben) etc. (Leipzig 1882, G. Weigel); vergl. auch Färbereimusterzeitung (1882), S. 66, 90 und 98.

Publikationen [1]) erleichtert. Ein analytischer Gang zur Auffindung einiger wichtiger Farbstoffe ist in den von Weingärtner [2]) und Zetter entworfenen Tabellen gegeben. Letztere sollen als Beispiel hier mitgetheilt werden.

---

[1]) G. Schultz und P. Julius, Tabellarische Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe; Berlin 1888, R. Gärtner (H. Heyfelder). — Otto N. Witt, Versuch einer qualitativen Analyse der im Handel vorkommenden Farbstoffe, Ind. (1886) 9, 1; Zeitschr. f. analyt. Chem. (1887) 26, 100; Wagner's Jahresber. 1886, 521; E. Weingärtner, Chemikerzeitung (1887) 11, 135, 165; Romen's Journ. (1887) 2, 80; Zeitschr. f. analyt. Chem. (1888) 27, 232; Wagner's Jahresber. 1887, 781; Zetter, Zeitschr. f. d. chem. Ind. (1887) 2, 225; Romen's Journ. (1887), 282. — [2]) Vergl. dazu Romen's Journ. (1887) 2, 126.

I. Wasserlösliche, kü...

Die wässerige Lösung giebt ...

A. Sau...

Die wässerige Lösung ...

Lösung wird entfärbt, hierauf wird neutrali...		
Die ursprüngliche Farbe erscheint wieder. Die wässerige Lösung wird mit ClH angesäuert und mit Aether behandelt		Die ursprüngliche Fa... Farbstoff wird ...
Aether gefärbt	Aether ungefärbt	Verpufft ohne gefärb... Dämpfe
Phtaleïne: *Eosin* mit H_2SO_4 gelb, beim Erhitzen BrH-Dämpfe, ClH fällt wässerige Lösung orange; *Safrosin* (*Scharlach*) mit H_2SO_4 goldgelb, beim Erhitzen BrH-Dämpfe, ClH fällt braun; *Phloxin* mit H_2SO_4 goldgelb, beim Erhitzen BrH-Dämpfe, ClH fällt fleischfarbig; *Rose bengale* keine Fluorescenz, mit H_2SO_4 orange, beim Erhitzen Jodabscheidung; *Uranin*, *Chrysolin*, Lösung braungelb, ClH entfärbt unter Bildung braunen Niederschlags; — — — — *Korallin*, *Aurin*, Lösung eosinroth, ClH gelber Niederschlag, beim Erhitzen weder Jod noch Brom.	Sulfonirte Rosanilinderivate[1]). *Säurefuchsin*, W L blauroth, H_2SO_4 gelb, beim Verdünnen roth, *Helvetiagrün* (Säuregrün), W L hellgrün, Alkalien entfärben, *Alkaliblau B — 6 B*, Alkalien entfärben, *Chinablau*, W L blau, Alkalien verändern nicht, *Säureviolett*, W L violett, Ammoniak entfärbt, H_2SO_4 orange, beim Verdünnen grünblau violett, ——— *Indulin*, *Nigrosin*, W L violettgrau, ClH fällt bläulich, Ammoniak rothviolett.	Nitrophenole. *Pikrinsäure*, W L grün..., Alkalien in W L dunk... gelb, ClH kein Nieder... schlag, verpufft nur, w... mit Soda gemischt. *Martiusgelb*: ClH gel... weissen Niederschlag, Aether löslich, *Naphtolgelb S* ClH k... Niederschlag, in Aeth... unlöslich, — — — — *Aurantia*, W L koncentr... roth, verdünnt gelb, Alkalien fällen im Ueber... schuss dunkelroth

[1]) W L = wässerige Lösung.

liche Farbstoffe.

Tanninreaktif keinen Niederschlag.

Farbstoffe.

Zinkstaub und HCl reducirt.

auf Filtrirpapier gebracht, schwach erwärmt		Farbe der Lösung verschwindet nicht, verändert sich in braunrothe Nüancen. Auf Papier erscheint die Farbe der ammoniakalischen Lösung
erscheint nicht wieder. Der einem Platinblech erhitzt		
Farbstoff verbrennt langsam, es bilden sich rothbraune Dämpfe oder verpufft leicht, jedoch unter Bildung rothbrauner Dämpfe. Eine Probefärbung auf ungebeiztem Baumwollgewebe ist		
seifenecht	gegen Seife nicht echt	
Benzidinazofarben *Kongoroth*, W L roth; ClH, blau, *Benzopurpurin*, W L orange, ClH und H_2SO_4 koncentrirt fällen braunen Niederschlag, *Azoblau*, W L blauviolett, Alkalien erzeugt blutrothe Lösung, ——— *Erythrosin*, W L blauroth, beim Erhitzen sublimirt Jod.	Azofarbstoffe. *Echtgelb R* und *G*, H_2SO_4: gelb, *Diphenylamingelb* (Tropäolin 00), H_2SO_4: violett, *Azoflavin*, H_2SO_4: roth, *Methyl-* und *Aethylorange*, H_2SO_4: gelb, *Gelb N*, Poirrier, H_2SO_4: blaugrün, *Luteolin*, H_2SO_4: gelbgrün, *Tropäolin 0*, H_2SO_4: braunorange, *Mandarin*, H_2SO_4: karminroth, *Biebricher Scharlach*, H_2SO_4: grün, *Croceïnscharlach*, H_2SO_4: indigblau, *Xylidinponceau*, H_2SO_4: violett, *Croceïnscharlach 7 B*, H_2SO_4: blau, *Ponceau R*, *4 R* und *G*, H_2SO_4: eosinroth, *Coccin*, H_2SO_4: fuchsinroth, *Roccelin*, H_2SO_4: violett, *Bordeaux G* und *R*, H_2SO_4: blau.	Anthracenabkömmlinge. *Alizarin S*, W L braungelb, ammoniakalische Lösung fuchsinroth, *Coeruleïn S*, W L braunolive, Ammoniaklösung grün, *Alizarinblau S*, W L braunroth, Ammoniaklösung grünblau.

Wasserlösliche Farbstoffe.

Die wässerige Lösung giebt einen Niederschlag mit Tanninreakti[illegible]
(25 Tannin, 25 essigs. Natron und 250 Wasser.)

B. Basische Farbstoffe.

Die wässerige Lösung wird mit Zinkstaub und Salzsäure reducir[illegible], neutralisirt und auf Filtrirpapier gebracht, schwach erwärmt, hiert[illegible]

Die ursprüngliche Farbe erscheint wieder					Die urspr[illegible] liche Farb[illegible] scheint n[illegible] wieder
Roth	Gelb oder Orange	Grün	Blau	Violett	
Fuchsin, H_2SO_4: löst gelbbraun; *Neutralroth*, H_2SO_4: löst bräunlichgrün; *Safranin*, H_2SO_4: löst grün;	*Phosphin*, mit Alkalien in wässeriger Lösung, gelber Niederschlag, derselbe in Aether gelb löslich mit stark grüner Fluorescenz; *Flavanilin*, derselbe Niederschlag mit Alkalien, jedoch in Aether ohne Färbung löslich mit blauer Fluorescenz.	*Malachitgrün*, Ammoniak fällt rosenrothen oder grauen Niederschlag, H_2SO_4 färbt gelb beim Verdünnen, *Brillantgrün*, Ammoniak giebt keinen oder sehr wenig Niederschlag, H_2SO_4 färbt gelb, beim Verdünnen sehr langsam grün, *Methylgrün*, Ammoniak entfärbt ohne eine Spur Niederschlag, H_2SO_4 färbt gelb.	*Methylenblau*, Natronlauge fällt violettschwarz, H_2SO_4 färbt grasgrün, *Neublau B* und *D*, Natronlauge fällt braunschwarz, (*Bleu nouveau*), heisse Lösung violett, kalte grün, Natronlauge fällt braunroth, *Muscarin*, Tannin giebt indigblauen Niederschlag, Natronlauge fällt rothbraun.	*Methylviolett*, (Hofmann's Violett), H_2SO_4: gelb, beim Verdünnen von Grün in Blauviolett übergehend, *Neutralviolett*, H_2SO_4: schmutzigviolett, beim Verdünnen blau, *Mauveïn* (Rosolan), H_2SO_4: grau, beim Verdünnen himmelblau in Rothviolett übergehend, *Amethyst* (*Fuchsia Giroflée*), H_2SO_4: grün, beim Verdünnen blau, *Krystallviolett*, H_2SO_4: orange, beim Verdünnen unverändert.	*Auramin*, g[illegible] Alkalien [illegible] weiss und [illegible] chig, hei[illegible] H_2SO_4 e[illegible] färbt lang[illegible] *Chysoïd*[illegible] orange a[illegible] Wolle, H[illegible] löst gel[illegible] braun. *Vesu*[illegible] braunora[illegible] auf Wo[illegible] H_2SO_4 havannab[illegible] *Victoriab*[illegible] H_2SO_4: r[illegible] braun, da[illegible] grünblau.

In fünfprocentiger Natronlauge löslich		In fünfprocentiger Natronlauge unlöslich				
Die alkalische Lösung wird filtrirt, mit Zinkpulver unter Erhitzen reducirt und auf Filtrirpapier gebracht. Die Farbe der alkalischen Lösung erscheint		In 70 procentigem Alkohol löslich				unlöslich
		Alkohol. Lösung fluorescirt nicht		Alkohol. Lösung fluorescirt		
wieder	nicht wieder	Wird mit 33 procentiger Natronlauge rothbraun	Mit 33 procentiger Natronlauge keine Farbenveränderung	Mit 33 procentiger Natronlauge Fluorescenz verschwindet	Mit 33 procentiger Natronlauge Fluorescenz verschwindet nicht	
Gallocyanin, Lösung in L[1]) violett, in H_2SO_4 blau, *Galleïn*, Lösung in H_2SO_4 indigblau, *Coeruleïn*, Lösung in L grün, in H_2SO_4 grün *Galloflavin*, Lösung in L gelb, in H_2SO_4 gelb,	*Canarin*, Lösung in L gelb, H_2SO_4 unlöslich, *Alizarin*, Lösung in L blauviolett, dieselbe mit Zinkpulver erwärmt, wird roth, *Anthra*- und *Flavopurpurin*, Lösung in L fuchsinroth, *Chrysamin*, Lösung in L orange, in H_2SO_4 fuchsinroth, *Nitroalizarin*, Lösung in L roth, dieselbe mit Zn-Pulver reducirt auf Filtrirpapier indigblaue Flecken, *Alizarinbraun*, Lösung in L braunolive. H_2SO_4 braunroth *Alizarinblau*, schwer löslich in L, mit grüner Farbe auf Filtrirpapier schmutzigviolette Flecken.	*Indulin*, *Nigrosin*, alkoholische Lösung blaugrün, mit Benzol ausgezogen tief rothbraune Fluorescenz, *Rosanilin*- oder *Diphenylaminblau*, alkoholische Lösung tiefblau, mit ClH grünlich, mit Benzol keine Fluorescenz.	*Indophenol*, alkoholische Lösung mit ClH wird rothbraun.	*Magdalaroth*, alkoholische Lösung ist blauroth mit zinnoberrother Fluorescenz.	*Primerose*, alkoholische Lösung blauroth hat gelbe Fluorescenz, *Cyanosin*, alkoholische Lösung blauroth, ziegelrothe Fluorescenz.	*Indigo* gepulvert, mit Zn und NH_3 reducirt, gelbe Lösung, die auf Filtrirpapier blaue Flecken macht.

[1]) L = Natronlauge.

b) Mischungen von Farbstoffen.

Ob ein Gemisch von zweien oder mehreren Farbstoffen vorhanden ist, kann, falls die Mischung in mechanischer Weise erfolgt ist (in Kugelmühlen), meistens leicht dadurch erkannt werden, dass man den Farbstoff auf Fliesspapier streut und letzteres mit Wasser, resp. Alkohol befeuchtet. Einheitliche Farbstoffe fliessen dabei mit gleicher, Gemische mit verschiedener Farbe aus [1]). Gemische von Farbstoffen, welche sich in koncentrirter Schwefelsäure mit charakteristisch verschiedener Farbe lösen, können auch durch die Schwefelsäurereaktion erkannt werden. Ferner kann man Farbstoffmischungen — und nicht allein die auf mechanischem Wege hergestellten — auch durch Probefärbung erkennen, indem man in einem Bade nach einander mehrere Stoff- oder Garnmuster ausfärbt und die erzielten Farbentöne mit einander vergleicht.

Wichtige Aufschlüsse kann auch unter Umständen die Untersuchung des Absorptionsspektrums [2]) einer Farbstofflösung geben.

2. Quantitative Analyse.

Die einfachste und am schnellsten zum Ziele führende Methode ist das Probefärben. Bei einiger Uebung gelingt mit ziemlicher Sicherheit, durch Anwendung einer abgewogenen Menge Garn und einer Farbstofflösung von bestimmter Koncentration die Stärke des zu untersuchenden Farbstoffs im Vergleich zu einem vorhandenen Farbstoff von bekanntem Gehalt (Type) festzustellen.

Die mit einem Kolorimeter vorgenommene Prüfung ist meistens ungenau.

B. Bestimmung von Farbstoffen in gefärbten Garnen und Geweben.

Die Feststellung eines Farbstoffs auf einem damit gefärbten Garn oder Gewebe ist meistens schwieriger als die eines Farbstoffs in Substanz; jedoch gelingt dieselbe, falls es sich um bekannte Farbstoffe handelt, geübten Färbern und Farbenchemikern meist nach dem Vergleich mit vorhandenen Typen und Ausführung einiger Reaktionen. Zu letzteren gehört das Behandeln mit verdünnter

---

[1]) Diese Methode wurde zuerst von Schönbein, dann von Goppelsröder angewendet; vergl. Vogel, J. pr. Chem. (1865) **94**, 463; F. Goppelsröder, Romen's Journal (1887) **2**, 1. — [2]) H. W. Vogel, Praktische Spektralanalyse indischer Stoffe; 2. Aufl.; Berlin 1889 (R. Oppenheim).

Salzsäure und Essigsäure, Einlegen in koncentrirte Schwefelsäure, Uebergiessen mit Ammoniak, Erwärmen mit Natronlauge u. s. w.

Zahlreiche Tabellen[1]), welche zum Auffinden von Farbstoffen in gefärbten Fasern aufgestellt sind, geben weiteren Aufschluss darüber und kann hier auf diese Tabellen um so mehr verwiesen werden, als dieselben leicht zugänglich sind.

Die auf einer gefärbten Faser vorhandene Menge Farbstoff wird durch Probefärben mit demselben Farbstoff von bekannter Stärke festgestellt.

---

[1]) Vergl. besonders Tafeln für die qualitative Bestimmung der Farbstoffe auf gefärbten Geweben in dem Werke von J. J. Hummel, Die Färberei und Bleicherei der Gespinnstfasern; deutsch bearbeitet von E. Knecht, Berlin 1888 (J. Springer); Lepetit. Wagner, Chemische Technologie, 13. Aufl. (herausgegeben von F. Fischer), 1889; E. Knecht, Romen's Journal (1888) 3, 69; J. Herzfeld, Romen's Journal (1888) 3, 150, 152; Lenz, Wagner's Jahresber. 1887, 1145; Martinon (auf Seide), ibid. 1150; Romen's Journal (1887) 2, 239. Aeltere tabellarische Zusammenstellungen, vergl. besonders W. Stein, J. pr. Ch. (1869) 107, 324; Neues Handwörterbuch der Chemie 3, 196; Wagner's Jahresber. f. 1869, 629; f. 1870, 633; Pinchon, ibid. für 1869, 633; Bibanow, ibid. f. 1874, 910; Bolley, Handbuch der chemisch-technischen Untersuchungen; Post, Chemisch-technische Analyse, Braunschweig (Friedrich Vieweg und Sohn) 1882.

Verzeichniss deutscher Patente über Steinkohlentheerpräparate[1]).

In den nachstehenden Tabellen sind die erloschenen Patente mit einem Sternchen (*) bezeichnet.

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
426*	3. Juli 1877	Hermann Kolbe	Verfahren, Salicylsäure, deren Isomere und Homologe künstlich herzustellen	12	*Salicylsäure* vergl. I, 754
576*	13. Juli 1877	Wilhelm Haarmann	Verfahren, das Vanillin künstlich darzustellen	53	*Vanillin* vergl. I. 675
1488*	30. Sptbr. 1877	Dr. A. Müller-Jacobs	Verfahren zur Darstellung einer die Weissbäder ersetzenden Beize für Türkischrothfärberei	8	*Türkischrothöl* vergl. II, 620
1886	15. Decbr. 1877	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe aus Dimethylanilin und anderen tertiären, aromatischen Monaminen	22	*Methylenblau* vergl. II, 726
2096	16. Decbr. 1877	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren des Rosanilins, der Methylviolette und verwandter Farbstoffe und Ueberführung dieser Farbstoffe in Substitutionsderivate	22	*Säurefuchsin* [B], [A]. *Rothviolett 4RS, 5RS* [B] vergl. II, 420
2618*	4. August 1877	Ed. Willna, G. Bouchardat und Ch. Girard	Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung unterchlorigsaurer Salze auf die sogenannten Phtaleïne	12	*Aureosin. Rubeosin* vergl. II, 528

[1]) Das Verzeichniss schliesst mit der letzten Nummer des Jahrgangs 1889 des Patentblattes ab.

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
2983*	6. Januar 1878	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Aufarbeitung und Wiederverwerthung der bei der Anilinrotherzeugung entstehenden Rückstände	12	*Fuchsinrückstände* vergl. II, 411
3216*	25. Decbr. 1877	August Leonhardt	Verfahren zur Wiedergewinnung des Arsens aus den Rückständen der Fuchsinfabrikation	22	*Arsenrückstände* vergl. II, 408
3224*	12. März 1878	Johann Peter Griess	Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch paarweise Verbindung von Diazophenolen mit Phenolen	22	*Lancaster-Gelb, Orcellin, Fond rouge* vergl. II, 69, 132, 208, 217, 224
3229	24. April 1878	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung rother, brauner und gelber Farbstoffe durch Einwirkung der Disulfosäuren des β-Naphtols auf Diazoverbindungen	22	*Ponceau, Orange, Echtroth D, E, Amaranth, Bordeaux* vergl. I, 641, 643; II, 70, 212, 215, 218, 232
3565*	4. April 1878	Oesterreichische Alizarinfabriksgesellschaft Przibram und Co.	Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren des Alizarins und Purpurins für die Zwecke der Färberei und Druckerei	22	*Alizarin S* vergl. II, 666
4186	12. Mai 1878	Fr. Grässler	Verfahren zur Darstellung der Amidoazobenzolsulfosäuren und deren Homologen	22	*Echtgelb G* und *R, Säuregelb, Gelb W, Solidgelb* vergl. II, 70 195, 197
4322	26. Febr. 1878	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf aromatische tertiäre Amine und Phenole	22	*Malachitgrün* vergl. II, 368
4570*	28. Juni 1878	E. Heinzemann (übertragen an die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning)	Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon durch Oxydation von Anthracen mit Chromsäure, sowie zur Regeneration der letzteren	12	*Chromsäureregeneration* vergl. I, 701

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
4988	6. Juni 1878	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der gechlorten Benzotrichloride auf aromatische tertiäre Monamine und Phenole	22	Zusatz zum D. R.-P. Nr. 4322, vergl. II, 371
5193*	28. Juli 1878	J. F. Holtz	Verfahren zur Herstellung einer pulverigen oder festen Masse (genannt Phenolith), um die Phenole des Theers (Karbolsäure und die Kreosote, d. h. die homologen, und verwandten Körper des Steinkohlen-, Braunkohlen- oder Buchenholztheers) transportfähiger und für die Anwendung zu technischen Zwecken geeigneter und ungefährlicher zu machen	12	*Phenolith* vergl. I, 549
5411	12. März 1878	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Darstellung rother und brauner Naphtalinfarbstoffe (Sulfosäuren der Oxyazonaphtaline)	22	*Echtroth*, *Sudanbraun*, *Pigmentbraun*, *Echtbraun* [B] vergl. I, 513; II, 71, 210, 225, 230
6034*	17. Decbr. 1878	Pabst und Girard	Verfahren zur Darstellung aromatischer Diazoverbindungen unter Anwendung der sogenannten Bleikammerkrystalle	22	*Diazoverbindungen* vergl. I, 461
6498*	17. Aug. 1878	J. F. Holtz	Verfahren zur Herstellung einer pulverigen oder festen Masse, genannt Phenolith	12	*Phenolith* Zusatz zum D. R.-P. Nr. 5193 vergl. I, 549
6526*	16. Juli 1878	Przibram und Co.	Verfahren zur Herstellung rother, violetter und brauner Farbstoffe aus dem Mono- und Biamido-, bezw. Mono- und Binitroanthrachinon	22	Vergl. I, 705; II, 690
6685*	30. Octbr. 1878	Fr. Jenssen	Verfahren zur Darstellung von Benzoësäure und Benzoësäureanhydrid	12	*Benzoësäure* vergl. I, 742

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
6714*	27. Octbr. 1878	Aktien-gesellschaft für Anilin-fabrikation	Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren aus den grünen Farbstoffen, welche durch Einwirkung von Benzotrichlorid oder gechlortem Benzotrichlorid auf aromatische, tertiäre Amine bei Gegenwart von Metallchloriden gebildet werden	22	*Helvetiagrün* [Bi], *Säuregrün* [C] vergl. II, 371
6715	19. Novbr. 1878	Roussin und A. F. Poirrier (übertragen an die Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis	Verfahren zur Darstellung von rothen und gelben Farbstoffen mittelst der Diazoverbindungen des Nitranilins	22	*Orseille-ersatz* [A], [P], *Orange III*, *Orange Nr. 3* [P] vergl. II, 71, 205, 212
7094	13. Febr. 1879	Fr. Grässler	Verfahren zur Darstellung der Amidoazobenzolsulfosäuren und deren Homologen	22	*Echtgelb*, *Säuregelb* Zusatz zum D. R.-P. Nr. 4186 vergl. II, 72, 195, 197
7217	3. Decbr. 1878	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Disulfosäuren des β-Naphtols auf Diazoverbindungen des Phenols, der Naphtole und deren Aether	22	*Coccinin*, *Kresolroth* Zusatz zu Nr. 3229 vergl. II, 72, 216, 217
7864*	2. April 1879	Paul Gondolo	Verfahren zur Extraktion des Tannins	12	*Tannin* vergl. I, 761
7991*	28. Decbr. 1878	Adolphe Herran und Alfred Chaudé	Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Nitrobenzol, bezw. Nitrotoluol auf Gemenge von Anilin oder einem Homologen desselben und Metalldoppelchloriden	22	*Fuchsin*, *Induline* vergl. II, 386, 830
8251*	24. Juni 1879	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung gechlorter Chinone auf sekundäre und tertiäre, aromatische Monamine	22	*Methyl-diphenyl-aminblau* vergl. I, 720; II, 502

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
8728*	30. April 1879	Paul Gondolo	Verfahren zur Extraktion des Tannins	12	Zusatz zu Nr. 7864 vergl. I, 761
8764	1. März 1879	Dr. Emil Jacobsen (übertragen an die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation)	Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren des Rosanilins, der aus letzterem sich ableitenden Farbstoffe, sowie des Alizarins und Purpurins durch Einwirkung des Schwefelsäuremonochlorhydrins (SO_3ClH) auf genannte Verbindungen	22	*Säurerubin* vergl. II, 423
9328*	31. Decbr. 1878	R. Gottheil (übertragen an Ch. Timmermann und R. Grätzel)	Verfahren zur Darstellung von Eupittonsäure aus Holztheer	22	*Pittakal* vergl. II, 519
9384	28. Sptbr. 1879	Fr. Grässler	Verfahren zur Darstellung der Amidoazobenzolsulfosäuren und deren Homologen	22	*Säuregelb* Zusatz zum D. R.-P. Nr. 4186 vergl. II, 73
9569*	25. Juli 1879	Felix de Lalande	Verfahren zur Herstellung grüner Farbstoffe durch Behandlung der Sulfoderivate des Dibenzylanilins, Dibenzyltoluidins und Benzyldiphenylamins mit Oxydationsmitteln	22	*Pariser Grün* vergl. II, 37[illegible]
9904*	8. Novbr. 1879	Theilig und Klauss	Neuerungen im Oxydationsverfahren beim Färben mit Anilinschwarz	8	*Anilinschwarz* vergl. II, 852
10 076	10. Decbr. 1879	Chemische Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering	Verfahren zur Herstellung von Gerbsäure in krystallnadelähnlicher Form	12	*Krystalltannin* vergl. I, 761
10 410*	10. Juni 1879	Bindschedler und Busch (übertragen an die Gesellschaft für chemische Industrie)	Umwandlung des Tetramethyldiamidotriphenylmethans in eine Sulfosäure und Ueberführung dieser Sulfosäure durch Oxydationsmittel in einen grünen Farbstoff	22	*Helvetiagrün* [Bi], *Säuregrün* [C] vergl. I, 419; II, 371

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
10 785	28. Decbr. 1879	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Darstellung von Nitrosulfosäuren des Alphanaphtols und insbesondere zur Darstellung der Binitronaphtolsulfosäure	22	*Naphtolgelb S* [B], *Säuregelb S* vergl. II, 57, 58
11 412*	11. Novbr. 1879	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren der Oxydation von Leukobasen und deren Sulfosäuren mit Hülfe von gechlorten Chinonen	12	Vergl. II, 367
11 494*	7. Decbr. 1879	Dr. E. Jacobsen	Verfahren zur Darstellung von Benzoësäure, Benzoësäureäther und Benzaldehyd neben organischen Säurechloriden, Säureanhydriden etc. aus Benzoëtrichlorid, bezw. Dichlorid bei Gegenwart gewisser Metallsalze	12	Vergl. I, 658, 742
11 811*	12. Novbr. 1879	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Neuerung in der Herstellung von Farbstoffen mit Hülfe von gechlorten Chinonen	22	1. Zusatzpatent zu Nr. 8251, vergl. II, 431
11 857	19. März 1880	Ad. Baeyer (übertragen an die Badische Anilin- und Sodafabrik)	Darstellung von Derivaten der Orthonitrozimmtsäure, den Homologen und Substitutionsprodukten dieser Derivate und Umwandlung derselben in Indigblau und verwandte Farbstoffe	22	*Propiolsäure, Indigo* vergl. II, 889
11 858	21. März 1880	Ad. Baeyer (übertragen an die Badische Anilin- und Sodafabrik)	Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung der Materialien für die Fabrikation des künstlichen Indigos und Verfahren der Erzeugung dieses Farbstoffs direkt auf der Faser	22	Zusatz zum D. R.-P. Nr. 11 857, vergl. II, 894
12 096*	17. März 1880	M. Salzmann und Fr. Krüger	Verfahren zur Darstellung rother, violetter und grüner Farbstoffe durch Einwirkung von Chlorpikrin auf aromatische Amine	22	Vergl. I, 659; II, 431
12 296*	11. Febr. 1880	Dr. Otto Kohlrausch	Verfahren zur Gewinnung von Gerbsäure und Farbholzextrakten durch Dialyse	22	Vergl. I, 761

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
12 451*	3. Januar 1879	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Diazoanisolen auf Naphtole und Naphtolsulfosäuren	22	*Anisolroth, Ponceau 3 G* [B] vergl. I, 623; II, 73, 216, 224
12 513*	2. Juli 1880	Paul Gondolo	Verfahren zur Extraktion des Tannins	12	3. Zusatzpatent zu Nr. 7864 vergl. I, 761
12 601	18. Juni 1880	A. Baeyer (übertragen an die Badische Anilin- und Sodafabrik)	Darstellung von künstlichem Indigblau und verwandter Farbstoffe aus Orthonitrozimmtsäure, deren Homologen und Substitutionsprodukten	22	2. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 11 857 vergl. II, [illegible]
12 876*	23. April 1880	Paul Gondolo	Verfahren zur Extraktion des Tannins	12	2. Zusatzpatent zu Nr. 7864 vergl. I, 761
12 932*	14. Juli 1880	K. Oehler	Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Anwendung der Lauth'schen Reaktion	22	Vergl. II, 72[illegible]
12 933*	16. Juli 1880	Cyrus M. Warren	Verfahren zur Gewinnung von Anthracen aus Steinkohlentheer	22	Vergl. I, 66
12 938*	11. Aug. 1880	Albert Domeier und Caspar Joseph Marzell	Neuerung im Verfahren zur Darstellung des künstlichen Alizarins	22	Vergl. II, 601
13 127*	25. Mai 1880	Dr. Emil Jacobsen	Verfahren zur Darstellung von Benzoësäure, Benzoësäureäther und Benzaldehyd neben organischen Säurechloriden, Säureanhydriden etc. aus Benzotrichlorid, beziehungsweise Dichlorid vermittelst gewisser Metalle, Metalloxyde und Metallsalze	12	Zusatzpatent zu Nr. 11 494 vergl. I, 658, 742

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
13 281	13. April 1880	Dr. Majert (übertragen an J. F. Espenschied, dann an Farbwerk Friedrichsfeld)	Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe	22	Vergl. II, 728
13 428*	3. August 1880	J. J. Schmidtlin	Verfahren zum Drucken von Anilinschwarz unter Anwendung in Wasser unlöslicher Chromate	8	*Anilinschwarz* vergl. II, 853
13 685*	19. Aug. 1880	A. Ehrhardt	Automatisch arbeitender Apparat zur Darstellung von Sulfosäuren des Triphenylrosanilins, sowie ähnlicher Körper	22	Vergl. II, 499
13 787*	12. Nvbr. 1880	Christian Timmermann und R. Grätzel	Verfahren und Apparat zur Darstellung von Eupittonsäure aus Holztheer	22	Zusatz zu Nr. 9328 vergl. II, 519
14 014*	20. Januar 1880	Dr. William Conrad	Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe aus Sulfosäuren, welche durch Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak auf Nitrosoderivate der tertiären, aromatischen Monamine gebildet werden	22	Vergl. I, 411; II, 729
14 581*	3. August 1880	W. Majert (übertragen an J. F. Espenschied, dann an Farbwerk Friedrichsfeld)	Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffs	22	Vergl. I, 412; II, 729
14 612	22. Febr. 1880	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Umwandlung der Naphtole in ihre entsprechenden primären, sekundären und tertiären Monamine	22	*β-Naphtylamin, Tolyl-β-naphtylamin* vergl. I, 281, 364, 369, 385

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
14 621*	28. Decbr. 1880	J. F. Espenschied (übertragen an Farbwerk Friedrichsfeld)	Verfahren zur Darstellung violetter, blauer und grüner Farbstoffe, vermittelst Trichlormethylsulfochlorid und Verwendung des Trichlormethylsulfochlorids zur Oxydation von Leukoverbindungen	22	Vergl. II. 431
14 622*	30. Decbr. 1880	Bindschedler und Busch (übertragen an die Gesellschaft für chemische Industrie)	Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Halogene auf dio Azoderivate des Resorcins	22	*Fluorescirendes Blau* [Bi], *Resorcinblau* [K und S] vergl. II, 949
14 944*	3. April 1880	Bindschedler und Busch (übertragen an die Gesellschaft für chemische Industrie)	Neuerungen in der Umwandlung des Tetramethyldiamidotriphenylmethans in eine Sulfosäure und Ueberführung dieser Sulfosäure durch Oxydationsmittel in einen grünen Farbstoff	22	1. Zusatz zu Nr. 10 410 vergl. II, 371
14 945*	21. Aug. 1880	Lembach und Schleicher	Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Nitrobenzylchlorid, bezw. Nitrobenzylbromid auf sekundäre und tertiäre Amine oder Phenole	22	Vergl. II, 432
14 950*	28. Novbr. 1880	Fr. Grässler	Diazotirverfahren und dessen Weiterführung behufs Farbbildung	22	Vergl. II. 74, 147
14 954*	17. Decbr. 1880	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen aus Nitroderivaten des Naphtalins	22	*Sonnengold. Heliochrysin* vergl. II, 56
14 976	16. Febr. 1881	Dr. Zdenko Hanus Skraup (übertragen an die Badische Anilin- und Sodafabrik)	Verfahren zur Darstellung der Oxychinoline durch Behandlung von Mononitro- und Monamidophenolen mit Glycerin und Schwefelsäure	12	Vergl. I, 603, 616
14 997	6. Febr. 1881	Badische Anilin- und Sodafabrik	Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung des künstlichen Indigos und zur Erzeugung dieses Farbstoffs direkt auf der Faser	22	3. Zusatz zu Nr. 11 857 vergl. I, 786; II, 895

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
15 117*	10. Decbr. 1880	Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering)	Darstellung von Farbstoffen aus Sulfosalicylsäure	22	*Salicylgelb* vergl. I, 759; II, 51
15 120*	26. Jan. 1881	Dr. Ph. Greiff (übertragen an die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning)	Herstellung von Farbstoffen der Rosanilingruppe durch Einwirkung von Nitrobenzylchlorid auf Salze primärer, aromatischer Amine bei Gegenwart von Oxydationsmitteln	22	Vergl. II, 401
15 250*	22. Jan. 1881	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Disulfosäuren des Betanaphtols auf Diazoverbindungen der aromatischen Säuren	22	Vergl. II, 75
15 272	6. Novbr. 1880	Dr. Otto N. Witt (übertragen an die Frankfurter Anilinfarbenfabrik von Gans und Co., dann an L. Cassella und Co.)	Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Nitrosokörpern oder Chlorchinonimiden auf aromatische Metadiamine	22	*Neutralroth, Neutralviolett* [C], [D II] vergl. II, 781
15 516	6. Febr. 1881	Badische Anilin- und Sodafabrik	Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung des künstlichen Indigos und zur Erzeugung dieses Farbstoffs direkt auf der Faser	22	*Indigodruck* 4. Zusatz zu Nr. 11 857 vergl. II, 897
15 616*	28. Jan. 1881	Maurice Prud'homme	Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen für Baumwolle, Wolle und Seide	22	Vergl. II, 666
15 649*	17. Febr. 1881	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Darstellung von orangerothen, rothen und braunrothen Azofarbstoffen aus Methylnaphtalin	22	Vergl. II, 75
15 743*	20. Febr. 1881	Dr. Adolf Baeyer (übertragen an die Badische Anilin- und Sodafabrik)	Verfahren zur Darstellung von Paranitrobenzaldehyd	12	Vergl. I, 666

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
15 881*	20. Febr. 1881	Dr. Hermann Schmidt	Verfahren zur Herstellung von Nitrobenzaldehyd aus Nitrobenzylchlorid mit Hülfe von Metalloxyden	12	Vergl. I, 666
15 889*	18. März 1881	Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering)	Darstellung von Farbstoffen aus Sulfosalicylsäure	22	*Salicylgelb* Zusatz zum D. R.-P. Nr. 15 117 vergl. I, 759; II, 51
15 915	19. März 1881	H. Köchlin und Dr. Otto N. Witt (übertragen an L. Cassella, dann an Durand und Huguenin)	Darstellung blauer und violetter Farbstoffe	22	*Indophenol* [D H] vergl. II, 707
16 105*	20. April 1881	Bindschedler und Busch (übertragen an die Gesellschaft für chemische Industrie)	Verfahren zur Darstellung von Paranitroverbindungen aus den Farbstoffen, welche erhalten werden durch Oxydation der Kondensationsprodukte von Benzaldehyd mit den primären, sekundären und tertiären, aromatischen Monaminen	22	Vergl. II, 375
16 482	14. Novbr. 1879	Rudolf Krügener (übertragen an die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning)	Verfahren zur Darstellung gelber, rother und violetter Farbstoffe durch Einwirkung der Diazoverbindungen des Amidoazobenzols und der Homologen, sowie der Sulfosäuren dieser Körper auf Phenole, Naphtole, Dioxynaphtalin und deren Sulfosäuren, zum Theil unter Anwendung der nach dem unter D. R.-P. Nr. 4186 patentirten Verfahren dargestellten Sulfosäuren	22	*Echtscharlach* [B], *Biebricher Scharlach*, *Ponceau 3 R B* [A], *Echtponceau* B [B], *Ponceau S S extra* [A], *Tuchroth G* und *B* [O] vergl. II, 76, 197, 242, 245
16 483	3. Decbr. 1879	Fr. Grässler (übertragen an Kalle u. Co. und Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer)	Neuerungen an dem Krügener'schen Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen, (D. R.-P. Nr. 16482), zum Theil unter Anwendung der nach dem unter D. R.-P. Nr. 4186 patentirten Verfahren dargestellten Sulfosäuren	22	Vergl. II, 77, 247

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
16 707	1. Febr. 1881	Dr. Otto Fischer (übertragen an die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning)	Herstellung von violetten und blauen Farbstoffen aus Paranitrobittermandelöl und sekundären, bezüglich tertiären, aromatischen Aminen	22	Vergl. I, 383
16 710	24. Febr. 1881	Dr. Otto Fischer (übertragen an die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning)	Verfahren zur Herstellung des Triamidotriphenylmethans und seiner Abkömmlinge	22	Vergl. I, 353
16 750	8. Febr. 1881	Dr. Otto Fischer (übertragen an die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning)	Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Rosanilinreihe aus Nitroleukobasen des Triphenylmethans	22	Vergl. II, 396
16 766	31. Decbr. 1880	Dr. Otto Fischer (übertragen an die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning)	Herstellung von Farbstoffen aus p-Nitrobittermandelöl	22	Vergl. I, 349, 350
17 082*	15. April 1881	Bindschedler und Busch (übertragen an die Gesellschaft für chemische Industrie)	Verfahren zur Darstellung von Paranitroverbindungen der durch Kondensation von Benzaldehyd mit aromatischen Monaminen entstehenden Leukobasen	22	Vergl. I, 349; 421
17 107*	4. Decbr. 1880	A. Meissner	Methode zur Darstellung des Vanillins aus Acetalphahomovanillinsäure und Acetferulasäure	53	Vergl. I, 676

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
17 311*	10. Juli 1881	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Darstellung der Homologen des Phenols, der Naphtole und des Resorcins	12	Vergl. I, 567
17 310*	20. April 1881	Ed. Thomas und Dr. Otto N. Witt	Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffs	22	*Indulin 3 B, 6 B* vergl. II, 805
17 467	14. Aug. 1880	Badische Anilin- und Sodafabrik	Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Zimmtsäure	12	Vergl. I, 751
17 627*	14. Mai 1881	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Neuerungen bei Herstellung von künstlichem Alizarin	22	Vergl. II, 601
17 656	8. Juli 1881	Badische Anilin- und Sodafabrik	Neuerungen zu dem Verfahren zur Darstellung des künstlichen Indigos	22	5. Zusatz zu Nr. 11 857 vergl. I, 786, 787
17 695	14. Aug. 1881	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Ueberführung von Alizarinblau in eine lösliche Verbindung und zur Anwendung derselben zum Drucken und Färben	22	*Alizarinblau S* [B] vergl. II, 651
17 876*	28. Juni 1881	James Alfred Kendall	Neuerungen in dem Verfahren zur Herstellung von Dinitrobenzol aus Leuchtgas	12	Vergl. I, 250
18 016*	20. Sptbr. 1881	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Herstellung von Vanillin	53	Vergl. I, 670, 671, 673
18 027	18. März 1881	Farbenfabrik, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Darstellung des Croceïnscharlachs, des Croceïngelb und anderer rother und gelber Farbstoffe aus einer neuen Monosulfosäure des Betanaphtols	22	*Croceïnscharlach, Croceïngelb, Ponceau 4 R B, Ponceau 6 R B* vergl. I, 655; II, 61, 77, 243

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
18 061*	19. Jan. 1881	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung von Zimmtsäure, resp. von Chlor-, Brom- und Nitrosubstitutionsprodukten dieser Säure	12	Vergl. I, 781
18 232	16. Febr. 1881	Badische Anilin- und Sodafabrik	Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Zimmtsäure	12	*Zimmtsäure* Zusatz zu Nr. 17 467 vergl. I, 781
18 360*	19. März 1881	Joh. Rud. Geigy	Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Amidoazokörpern auf Phenole oder Chinone für sich oder bei Gegenwart wasserentziehender Mittel	22	Vergl. II, 816
18 539*	10. Sptbr. 1881	Dr. A. Müller-Jacobs	Verfahren zur Darstellung türkischrother Farblacke und Farbpulver aus Alizarin	22	Vergl. II, 638
18 579*	1. Januar 1881	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffs	22	Vergl. II, 730
18 628*	13. Juli 1881	Dr. W. Majert	Verfahren zur Herstellung violetter und blauer Farbstoffe durch Oxydation eines Gemisches der Sulfosäuren aromatischer Diamine mit Phenolen in neutraler Lösung	22	Vergl. II, 712
18 733*	30. Jan. 1881	Dr. William Conrad	Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe aus Sulfosäuren, welche durch Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak auf Nitrosoderivate der tertiären, aromatischen Monamine gebildet werden	22	Zusatz zum D. R.-P. Nr. 14 014 vergl. II, 730
18 861*	9. August 1881	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Darstellung von gelben, braunen und rothbraunen Farbstoffen durch Paarung von Diazoverbindungen mit den von Resorcin ableitbaren Azoverbindungen	22	*Resorcinbraun* [A], *Echtbraun* [By] vergl. II, 78, 235

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
18 903*	7. Oktbr. 1881	L. Cassella und Co.	Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung blauer und violetter Farbstoffe	22	*Indophenol* 1. Zusatz zu Nr. 15 915 vergl. II, 710
18 959	21. Juli 1881	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung grüner Farbstoffe aus tertiären Phenylaminen	22	2. Zusatz zu Nr. 4322 vergl. II, 372
18 977*	30. Sptbr. 1881	Dr. Adolf Liebmann	Verfahren zur Einführung des Benzylrestes in den Kern der Phenole und Naphtole	12	Vergl. I, 568
19 224	18. Febr. 1882	Dr. Otto N. Witt (übertragen an L. Cassella und Co.)	Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Nitrosokörpern oder Chlorchinonimiden auf aromatische Monamine	22	*Neutralblau* [C] vergl. II, 798
19 231	26. Oktbr. 1881	L. Cassella und Co. (übertragen an Durand und Huguenin)	Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung blauer und violetter Farbstoffe	22	*Indophenol* 2. Zusatz zu Nr. 15 915 vergl. II, 710
19 266	23. Decbr. 1881	Badische Anilin- und Sodafabrik	Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung des künstlichen Indigos	22	6. Zusatz zu Nr. 11 857 vergl. II, 900
19 304*	3. Febr. 1882	Dr. Ph Greiff (übertragen an die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning)	Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der Rosanilingruppe durch Einwirkung von Nitrobenzylchlorid auf Salze primärer, aromatischer Amine bei Gegenwart von Oxydationsmitteln	22	*Zusatz zu* Nr. 15 120 vergl. II, 401
19 306*	14. Febr. 1882	Dr. Emil Jacobsen	Verfahren zur Darstellung von rothen und violetten Farbstoffen durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Pyridin- und Chinolinbasen	22	*Chinolinroth* [A] vergl. II, 380
19 484*	3. Januar 1882	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Ueberführung von Paraleukanilin in Farbstoffe der Rosanilinreihe	22	Vergl. II, 396

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
19 580	17. Decbr. 1881	Horace Köchlin	Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Tanningerbsäuren oder Gallussäure	22	*Gallocyanin, Solidviolett* [D H] vergl. II, 715
19 715*	8. Septbr. 1881	Kalle und Co.	Verfahren zur Darstellung von Rosanilinsulfosäuren	22	Vergl. II, 419
19 721*	30. Novbr. 1881	Kalle und Co.	Verfahren zur Herstellung der Sulfosäuren von Rosanilinen, Anthrachinon, Alizarin, Amidoazobenzol etc. unter Anwendung von Schwefelsäurehydrat und Metaphosphorsäure	22	Vergl. I, 489, 707; II, 419
19 766*	10. Decbr. 1881	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Erhitzen von acetylirten Basen mit wasserentziehenden Mitteln	22	*Flavanilin S* [M] vergl. II, 859
19 768	24. Febr. 1882	Badische Anilin- und Sodafabrik	Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung des künstlichen Indigos aus dem o-Nitrobenzaldehyd	22	Vergl. II, 902
19 841*	14. Juni 1881	J. F. Espenschied (übertragen an die Farbwerke Friedrichsfeld)	Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffs aus Tetramethylparadiamidoazoxybenzol	22	Vergl. II, 730
19 847*	16. Aug. 1881	K. Oehler	Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren durch Einwirkung des Aethionsäureanhydrids und des Aethionsäurechlorhydrins auf Rosanilinfarbstoffe	22	Vergl. I, 490; II, 419
20 000*	21. März 1882	Farbenfabriken, vorm. Bayer und Co.	Verfahren zur Herstellung brauner Farbstoffe, Amidonaphtalintetrazobenzolsulfosäuren	22	Vergl. II, 79, 255

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
20 116*	26. Febr. 1882	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung der bei der Vanillinbereitung nach dem D. R.-P. Nr. 18 016 als Nebenprodukte sich bildenden Metaoxybenzaldehyde und Metamethoxylbenzaldehyde	12	Zusatzpatent zu Nr. 18 016 vergl. I, 671, 672, 673
20 255	24. März 1882	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung des künstlichen Indigos	22	Vergl. II, 903
20 397	18. Jan. 1882	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Herstellung des Kroceïnscharlach, des Kroceïngelb, sowie anderer rother und gelber Farbstoffe aus einer neuen Monosulfosäure des Betanaphtols	22	*Kroceïnscharlach* Zusatz zum D. R.-P. Nr. 18 027 vergl. I, 635
20 402	30. März 1882	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Herstellung eines rothen Farbstoffs aus Alphadiazonaphtalinmonosulfosäure und der Alphamonosulfosäure des Betanaphtols, welche nach dem im Patent Nr. 18 027 geschützten Verfahren gewonnen ist	22	*Kroceïn 3 B X* vergl. II, [illegible], 231
20 586*	7. Oktbr. 1881	Julius Ribbert	Indigodruckverfahren	8	*Indigodruck* vergl. II, [illegible]
20 713*	25. Oktbr. 1881	Dr. Adolf Winther	Verfahren zur Darstellung von Orcin	12	Vergl. I, 562
20 716*	20. Jan. 1882	Charles A. Seltzer	Verfahren zur Darstellung der Nitrosoalphanaphtoldisulfosäure unter Benutzung des in D. R.-P. Nr. 10 785 geschützten Verfahrens der Darstellung von Sulfosäuren des Alphanaphtols	22	Vergl. I, 631; II, 58
20 760	17. Nvbr. 1881	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Darstellung einer Monosulfosäure des Betanaphtylamins, bezw. des Betanaphtols	22	Vergl. I, 516, 638

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
20 850	31. Mai 1882	Leopold Cassella u. Co. (übertragen an Durand und Huguenin)	Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung blauer und violetter Farbstoffe	22	*Indophenol* 3. Zusatz zu Nr. 15 915 vergl. II, 711
20 909*	22. März 1882	Dr. Hermann Schmidt	Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Benzaldehyd	12	Vergl. I, 658
21 131*	25. Jan. 1882	Edward D. Kendall	Apparat zur Herstellung von Anilin und Toluidin	22	Vergl. I, 279, 292
21 150*	1. März 1882	Dr. Otto Fischer (übertragen an die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning)	Verfahren zur Herstellung der methylirten und äthylirten Abkömmlinge des Oxychinolintetrahydrürs, Methoxychinolintetrahydrürs und Aethoxychinolintetrahydrürs	12	*Kairin* vergl. I, 603, 611
21 162	2. Juli 1882	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung von Zimmtsäure und von substituirten Zimmtsäuren aus Benzylidenaceton und dessen Substitutionsprodukten	12	Vergl. I, 781
21 178*	26. Febr. 1882	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Darstellung von rothen und braunen Azofarbstoffen aus Anthrol, Anthrolsulfosäuren und Bioxyanthracenen	22	Vergl. II, 80
21 241*	3. Febr. 1882	Dr. Wilhelm Städel (übertragen an die Badische Anilin- und Sodafabrik)	Neuerungen in der Darstellung der mono- und dialkylirten Abkömmlinge des Anilins und des Toluidins	12	Vergl. I, 390
21 592	12. Aug. 1882	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Darstellung von künstlichem Indigo aus den Orthoamidoderivaten des Acetophenons und des Phenylacetylens	22	Vergl. II, 904
21 681*	31. März 1882	Julius Brönner	Verfahren und Apparat zum Reinigen von Anthrachinon, Alizarinen und anderen Stoffen	22	Vergl. I, 700

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
21 682*	6. April 1882	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Erhitzen von acetylirten Basen mit wasserentziehenden Mitteln	22	*Flavanilin S* Zusatz zu Nr. 19 766 vergl. II, 860
21 683	2. Juli 1882	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Herstellung von Orthonitrometamethylbenzaldehyd aus dem Metamethylbenzaldehyd	22	Vergl. I, 676; II, 906
21 903*	25. März 1882	Dahl und Co.	Verfahren zur Darstellung gelber Farbstoffe (der Sulfosäuren des Phenylamidoazobenzols)	22	Vergl. II, 81, 203
22 010	2. Septbr. 1882	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung bordeauxrother Tetrazofarbstoffe	22	*Orseilleroth A* [B] Zusatz zu Nr. 16 482 vergl. II, 81
22 038	26. Mai 1882	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus den Trisulfosäuren des Betanaphtols	22	*Ponceau 5 R* [M], *Erythrin X.* [B], *Ponceau 6 R* [M], [B] vergl. I, 646; II, 81, 233, 240
22 138*	25. Juli 1882	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung von Methylchinolin aus o-Nitrobenzylidenaceton	12	Vergl. I, 442, 443
22 139*	26. Juli 1882	Dr. Leo Lewy (übertragen an Julius Weiler)	Verfahren zur Trennung von Paratoluidin und Orthotoluidin, sowie des Anilins und Paratoluidins vom Orthotoluidin	22	Vergl. I, 313
22 265	1. Juli 1882	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Darstellung von festem Kumidin	22	Vergl. I, 343; II, 82

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
22 268*	31. Aug. 1882	Dr. E. Nölting und Dr. E. v. Salis-Mayenfeld	Verfahren zur Darstellung gelber, oranger und brauner Farbstoffe	22	*Pikrylgelb*, *Pikrylorange* vergl. II, 62
22 545*	2. Septbr. 1882	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Darstellung von Alphanaphtylamintrisulfosäure und Verwendung derselben zur Gewinnung von Binitronaphtolmonosulfosäure	22	Vergl. I, 515, 523; II, 58, 59, 229
22 547	5. Juli 1882	Farbfabrik, vorm. Brönner (übertragen an die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation)	Verfahren zur Umwandlung der von Schäffer beschriebenen β-Naphtolmonosulfosäure in zwei neue β-Naphtylaminsulfosäuren und Darstellung von Farbstoffen aus denselben	22	*Echtbraun 3 B* [A], *Doppelbrillantscharlach G* [A], *Orangeroth I* [A], *Doppelscharlach extra S* [A] vergl. I, 281; II, 82, 225
22 707*	9. Septbr. 1882	Dr. W. Harmsen	Verfahren zur Darstellung von gelben, orangen und rothen Farbstoffen durch Paarung von diazotirten Basen mit aromatischen Oxysäuren und einer Betaoxynaphtoësulfosäure	22	Vergl. II, 83
22 714*	8. Novbr. 1882	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Darstellung brauner Azofarbstoffe aus Chrysoïdinen und Diazoverbindungen	22	*Säurebraun G, R* [A] vergl. II, 85, 236
23 008	5. Septbr. 1882	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Darstellung von in Wasser löslichen Verbindungen aus Alizarinblau und Sulfiten	22	*Alizarinblau S* Zusatz zu Nr. 17 695 vergl. II, 652
23 188	4. Novbr. 1882	Dr. Emil Jacobsen	Verfahren zur Darstellung gelber Farbstoffe aus Pyridin- und Chinolinbasen	22	*Chinolingelb* [A], [B], [By] vergl. II, 571
23 278*	3. Decbr. 1882	Lembach und Schleicher	Verfahren zur Herstellung eines schwefelhaltigen, blauen Farbstoffs aus Diäthylanilinazobenzolparasulfosäure	22	Vergl. II, 731

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
23 291*	5. Januar 1883	Dr. Otto Mühlhäuser	Verfahren zur Herstellung von blauen Farbstoffen	22	Vergl. II, 731
23 347*	29. Aug. 1882	Hermann Tauchert	Verfahren zur Herstellung der Pyrogallussäure	12	Vergl. I. 556
23 432*	5. Febr. 1882	F. Espenschied (übertragen an das Farbwerk Friedrichsfeld)	Verfahren zur Herstellung einer blauen Farbe	22	Vergl. II, 732
23 775*	27. Juli 1882	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren, um mit Hülfe von Wasserentziehung organische Verbindungen synthetisch herzustellen unter Anwendung saurer, schwefelsaurer Alkalien	22	Vergl. I, 656
23 784	5. Januar 1883	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung von Nitroleukobasen des Triphenylmethans, seiner Homologen und ähnlicher Kohlenwasserstoffe	22	Vergl. I. 351
23 785	13. Jan. 1883	Badische Anilin- und Sodafabrik	Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung des künstlichen Indigos	22	Zusatz zu Nr. 21 592 vergl. II, 905
23 962*	25. Oktbr. 1882	J. H. Loder	Verfahren zur Bereitung von Farbstoffen durch Einwirkung einer in alkoholischer Gährung befindlichen Zuckerlösung auf aromatische Verbindungen	22	Vergl. II. 956
23 967*	16. Decbr. 1882	Dr. Emil Jacobsen	Neuerungen an dem unter Nr. 19 306 geschützten Verfahren zur Darstellung rother Farbstoffe aus Pyridin- und Chinolinbasen	22	*Chinolinroth* [A] Zusatz zu Nr. 19 306 vergl. II, 880
24 125	4. Febr. 1882	K. Oehler	Verfahren zur Darstellung blauer, schwefelhaltiger Farbstoffe	22	*Aethylenblau* [O] I, 412; II, 732

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
24 151*	3. Januar 1883	Dr. Willibald Hentschel (übertragen an die chemische Fabrik, vorm. Hofmann und Schötensack)	Verfahren zur Darstellung von Salicylsäure und alkylirten Phenolen aus Phenylkohlensäureestern	12	Vergl. I, 550, 755
24 152	5. Januar 1883	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung von Paranitrobenzylidenchlorid	22	Vergl. I, 255
24 229*	27. Oktbr. 1882	Kalle und Co.	Darstellung rother Farbstoffe durch Einwirkung von Paradiaminen auf die amidirten Aether der Phenole	22	*Safranisol* vergl. II, 789
24 317	19. Aug. 1882	Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) (übertragen an die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation)	Verfahren zur Darstellung der Oxyhydrochinaldine und der Methyl- und Aethylderivate derselben	12	*Chinaldin* vergl. I, 442, 444, 603, 620
24 318*	22. Sptbr. 1882	James Alfred Kendall	Verfahren, Kohlengas und ähnliche Gase zur Benzolgewinnung geeigneter zu machen und den Benzolgehalt zu erhöhen	12	Vergl. II, 969
24 758*	7. Januar 1883	Emil Heusser	Verfahren zur Darstellung niedrig siedender und hoch siedender Kohlenwasserstoffe durch Einwirkung von Chlor und Salzsäure, bezw. von Chlorzink und Salzsäure auf die bei der trockenen Destillation der Steinkohlen oder eines Gemisches von Steinkohlen mit Steinkohlentheer oder Steinkohlentheerölen entstehenden Oele	12	Vergl. I, 22

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
25 136	2. März 1883	Dr. Paul J. Meyer (übertragen an Fr. Bayer und Co.)	Verfahren zur Darstellung von Isatin und substituirten Isatinen, sowie Ueberführung der letzteren in substituirten Indigo	22	*Isatin* vergl. I, 775
25 144	18. April 1883	Dr. E. Jacobsen	Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung gelber Farbstoffe aus Pyridin- und Chinolinbasen	22	*Chinolingelb* [A], [B], [By] Zusatz zu Nr. 23 188 vergl. II, 572
25 146*	9. Mai 1883	Dr. Richard Möhlau	Verfahren zur Darstellung aromatischer Diazoverbindungen	22	Vergl. I, 461
25 150*	29. Mai 1883	Dr. A. Bernthsen (übertragen an die Badische Anilin- und Sodafabrik)	Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger Farbstoffe	22	Vergl. II, 734
25 240*	2. Mai 1883	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger Basen aus Nitrosodimethylanilin, bezw. Nitrosodiäthylanilin	22	Vergl. I, 411
25 373*	1. August 1882	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Darstellung der Metasulfosäure des Malachitgrüns und homologer Farbstoffe durch Oxydation der bei Einwirkung tertiärer Monamine auf Benzaldehydmetasulfosäure gewonnenen Leukobasen	22	Vergl. I, 669; II, 372
25 469*	31. Mai 1883	Hugo Koehler	Verfahren zur Darstellung von Nitrosophenolen mittelst Metallnitriten	22	Vergl. I, 588
25 515*	13. Mai 1883	E. Heusser	Darstellung von Kohlenwasserstoffen durch Destillation von Braunkohlen unter gleichzeitiger Einwirkung von Chlorzink und Salzsäuregas	12	Zusatz zum Patent Nr. 24 758 vergl. I, 22

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
25 827*	23. Juni 1883	Dr. Otto Fischer (übertragen an die Badische Anilin- und Sodafabrik)	Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher, blaugrüner Farbstoffe aus Trichlorbenzaldehyd	22	*Viktoriagrün 3 B* [B], *Neusolidgrün 3 B* [By] vergl. II, 372
25 828*	28. Juni 1883	Dr. R. Möhlau	Verfahren zur Darstellung orangerother Farbstoffe und zur Umwandlung derselben in blaue schwefelhaltige Farbstoffe	22	Vergl. I, 411; II, 736
26 012	27. Febr. 1883	Direktion des Vereins chemischer Fabriken	Verfahren zur Darstellung rother Farbstoffe durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf α-Naphtolsulfosäuren	22	*Azorubin S* [A], *Echtroth C* [B], *Azosäurerubin*, *Karmoisin*, *Tuchroth G* [By], *Orseillin 2 B* [By], *Tropäolin 0000* vergl. I, 626; II, 86, 230, 238, 248, 280
26 015*	3. Aug. 1883	J. H. Loder	Neuerungen in dem Verfahren zur Bereitung von Farbstoffen durch Einwirkung einer in alkoholischer Gährung befindlichen Zuckerlösung auf aromatische Verbindungen	22	Zusatz zu Nr. 23 962 vergl. II, 957
26 016	21. Aug. 1883	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Darstellung von violetten Farbstoffen durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd (Phosgen) auf tertiäre, aromatische Monamine in Gegenwart von Aluminiumchlorid oder ähnlich wirkenden Kondensationsmitteln	22	*Krystallviolett* [B], [Bi], *Aethylviolett* vergl. II, 433

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
26 186*	4. April 1883	Leeds Manufacturing Company	Verfahren zur Herstellung eines gelben Farbstoffs durch Eindampfen eines Gemenges von Flavin, Pikrinsäure und Salpetersäure	22	Vergl. II, 45
26 197*	24. Juli 1883	Dr. W. Majert	Verfahren zur Darstellung von gelben Farbstoffen aus Anthrachinon durch Ueberführung desselben in Chinolinderivate	22	Vergl. II, 573
26 231	10. Mai 1883	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus einer neuen Monosulfosäure des β-Naphtols	22	2. Zusatz zu Nr. 18 027 vergl. I, 637; II, 86
26 308*	6. Mai 1883	Dahl und Co.	Verfahren zur Trennung von Azofarbstoffen gemischter Naphtolsulfosäuren unter theilweiser Benutzung des durch D. R.-P. Nr. 18 027 geschützten Verfahrens	22	Vergl. II, 87
26 428	22. Juli 1883	Dr. Ludwig Knorr (übertragen an die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning)	Verfahren zur Darstellung von Chinolinderivaten durch Einwirkung von Karboketonsäureestern oder deren Substitutionsprodukten und Homologen auf aromatische Amidokörper	22	Vergl. I, 604
26 429	22. Juli 1883	Dr. Ludwig Knorr (übertragen an die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning)	Verfahren zur Darstellung von Oxypyrazolen durch Einwirkung von Acetessigestern, ihren Substitutionsprodukten und Homologen auf Hydrazine	22	*Antipyrin* vergl. I, 689, 690
26 430	3. August 1883	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung von Oxychinolinen	22	Vergl. I, 528, 604, 616, 622

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
26 432*	25. Aug. 1883	Dr. H. Engelsing	Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, Fruchtäthern, Vanillin und Aethyläther des Dioxybenzaldehyds aus Nitro- und Amidoanthrachinon, bezw. deren Sulfosäuren	22	Vergl. I, 674
26 642	14. Decbr. 1882	Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis	Neuerungen in der Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Brom auf Azofarbstoffe	22	Vergl. II, 88, 222
26 673	22. Juni 1883	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Abscheidung eines Theiles der Schäffer'schen Monosulfosäure des Betanaphtols von der mit ihr im Gemenge erzeugten Alphamonosulfosäure des β-Naphtols	22	3. Zusatz zu Nr. 18 027 vergl. I, 636
26 938*	21. Juli 1883	Farbfabrik, vorm. Brönner	Verfahren zur Darstellung von β-Naphtolsulfosäuren aus β-Dinaphtyläther	22	Vergl. I, 634, 643
27 032	23. Oktbr. 1883	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Darstellung von tetraalkylirten Diamidobenzhydrolen und zur Umwandlung derselben in Leukobasen der Rosanilingruppe durch Kondensation mit aromatischen Aminen	22	*Krystallviolett, Aethylviolett* [B], [Bi] vergl. I, 651; II, 434
27 271*	8. Juni 1883	Leipziger Anilinfabrik von Beyer und Kegel	Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, nämlich der Dinitrophenolpara- bezüglich -orthosulfosäure	22	*Flavaurin, Neugelb* vergl. II, 48
27 274*	4. Septbr. 1883	Fr. Grässler	Verfahren zur Nutzbarmachung von anilinhaltigen Abfallwässern	22	Vergl. II, 834
27 275*	15. Sptbr. 1883	Farbwerk Griesheim a. M. Dittler u. Co.	Verfahren zur Darstellung blaugrüner Farbstoffe, chlorirter und bromirter Methyl-, bezw. Aethylbittermandelölgrüne	22	Vergl. II, 373

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
27 277*	25. Oktbr. 1883	Dr. W. Majert	Neuerungen in der Fabrikation von Farbstoffen nach der Lauth'schen Reaktion unter Benutzung des durch Patent Nr. 1886 geschützten Verfahrens	22	Vergl. II, 736
27 346	24. Febr. 1883	L. Freund (übertragen an die Badische Anilin- und Sodafabrik)	Verfahren zur Darstellung von Amidonaphtalindisulfosäuren und von Azofarbstoffen aus denselben	22	Vergl. I, 526; II, 89
27 378	23. Jan. 1883	Dr. Ludwig Landshoff (übertragen an die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation)	Verfahren zur Umwandlung der β-Naphtolmono- und -polysulfosäuren in die entsprechenden Naphtylaminverbindungen	22	Abhängig vom Patent Nr. 22 547 vergl. I, 2-2, 525
27 609*	30. Juni 1883	Chemische Fabrik, vorm. Hofmann und Schötensack	Verfahren zur Darstellung von Salicylsäure durch Zusammenschmelzen von Diphenylkarbonat mit Natronhydrat und Phenolnatrium	12	*Salicylsäure* Zusatz zum D. R.-P. Nr. 24 151 vergl. I, 755
27 785	20. Nvbr. 1883	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung von gelben Farbstoffen mit basischen Eigenschaften durch Einwirkung von Ammoniak oder Anilinbasen auf Chinophtalon, dessen Homologe und Substitutionsprodukte	22	Vergl. II, 575
27 789	18. Decbr. 1883	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Rosanilinreihe durch Kondensation von tertiären, alkylirten Amidoderivaten des Benzophenons mit sekundären und tertiären, aromatischen Aminen	22	*Krystallviolett, Victoriablau, Nachtblau, Aethylviolett* [B], [Bi] vergl. II, 438

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
27 948*	3. Juli 1883	H. Baum	Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Anhydride organischer Säuren auf die Halogensalze primärer, sekundärer und tertiärer, aromatischer Amine	22	Vergl. II, 861
27 954	5. Decbr. 1883	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren des Benzidins und Benzidinsulfons, sowie zur Darstellung neuer Azofarbstoffe aus den Tetrazoverbindungen derselben und Aminen, Phenolen oder deren Sulfosäuren	22	*Benzidinroth* [By] vergl. I, 511; II, 90
27 979	22. Decbr. 1883	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Isatin und substituirten Isatinen	22	*Isatin* Zusatz zu Nr. 25 136 vergl. I, 777
27 992*	28. Aug. 1883	Haarmann und Reimer	Verfahren zur Darstellung von Glukovanillin aus Koniferin	53	Vergl. II, 969
28 065	19. Jan. 1884	Frankfurter Anilinfarbenfabrik Gans und Co.	Verfahren zur Darstellung grüner, brauner und gelber Farbstoffe durch Einwirkung von Metallen auf Nitrosonaphtolsulfosäuren	22	*Naphtolgrün B* [C] vergl. II, 39
28 217	20. Juni 1883	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Darstellung einer festen Base	22	*Chinaldin* Abhängig vom Patent Nr. 24 317 vergl. I, 444
28 318*	14. Febr. 1884	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Darstellung von blauvioletten Farbstoffen durch Einwirkung von ameisensaurem Chlormethyl oder Brommethyl auf Dimethylanilin, Diäthylanilin oder Methyläthylanilin	22	Vergl. II, 446
28 323*	10. Nvbr. 1883	Dr. W. Majert	Verfahren zur Darstellung gelber Farbstoffe durch Ueberführung aromatischer Amidine in Chinolinderivate	22	Vergl. II, 863

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
28 324	11. Nvbr. 1883	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Darstellung des Methyläthers des Paraoxychinolins	22	Zusatzpatent zu Nr. 14 976 vergl. I, 605, 616
28 529*	16. Febr. 1884	Ewer und Pick	Verfahren zur Darstellung violetter bis blauer, schwefelhaltiger Farbstoffe aus den Paranitroverbindungen aromatischer Amine	22	Vergl. II, 736
28 753	27. Febr. 1884	Paul Böttiger (übertragen an die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation)	Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Kombination von Tetrazodiphenylsalzen mit α- und β-Naphtylamin oder deren Mono- und Disulfosäuren	22	*Kongo* [A], [By] vergl. II, 91, 280
28 820*	13. Decbr. 1883	Dr. L. Paul	Verfahren zur Darstellung brauner und rother Farbstoffe	22	Vergl. II, 92
28 884*	14. Decbr. 1883	Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis	Neuerungen in der Herstellung der Sulfosäuren des Methylvioletts	22	Abhängig vom Patent Nr. 2096 vergl. II, 446
28 900*	16. März 1884	Dr. Alfred Einhorn	Verfahren zur Darstellung von im Pyridinkern substituirten und reducirten Chinolinderivaten aus Orthonitrophenylmilchsäure oder aus Orthonitrophenylalanin	22	Vergl. I, 605, 622
28 901	16. März 1884	Frankfurter Anilinfarbenfabrik Gans und Co.	Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung und Anwendung der Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Metallen auf Nitrosonaphtolsulfosäuren entstehen	22	*Naphtolgrün B* [C] Zusatz zu Nr. 28 065 vergl. II, 40
28 985*	14. Oktbr. 1883	Chemische Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering	Verfahren zur Darstellung von Salicylsäure durch Einwirkung von Diphenylkarbonat auf Phenolnatrium	12	Abhängig vom Patent Nr. 27 609 vergl. I, 756

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
29 060	11. März 1884	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Darstellung gelber, orangerother und brauner Farbstoffe, genannt Auramine, durch Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf die tetraalkylirten Diamidobenzophenone	22	*Auramin* [B] vergl. II, 359
29 064	8. April 1884	Fritz Machenhauer	Herstellung eines gelben Farbstoffs durch Nitriren von Azulin und analogen, phenylirten Derivaten des Rosanilins	22	Vergl. II, 63
29 067	16. Decbr. 1883	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Doppelverbindungen der Azofarbstoffe mit Bisulfiten	22	*Azarin S* [M] vergl. II, 92, 148, 210, 223
29 084	2. März 1884	Dahl und Co.	Verfahren zur Darstellung und Trennung von β-Naphtylaminmonosulfosäuren, sowie zur Gewinnung von Azofarbstoffen aus einer derselben	22	*Pyrotin* [D] vergl. I, 517; II, 94, 231
29 123*	8. Juni 1883	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung alkylirter Hydroderivate der Oxymethylchinoline und deren Methyl- resp. Aethyläther	22	Zusatz zu Nr. 21 150 vergl. I, 605, 619, 620
29 142*	1. April 1884	Ewer und Pick	Verfahren zur Darstellung von Chrysanilin und anderen Farbstoffen der Phenylakridingruppe	22	Vergl. II, 870
29 819	2. Oktbr. 1883	Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) (übertragen an die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation)	Verfahren zur Darstellung von Chinaldinmonosulfosäuren	12	Zusatz zu Nr. 24 317 vergl. I, 530
29 920*	20. April 1884	Dr. W. La Coste	Verfahren zur Darstellung von Chinolindisulfosäuren, Oxychinolinsulfosäuren und Dioxychinolinen	22	Vergl. I, 528

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
29 929*	20. Mai 1884	Chemische Fabrik, vorm. Hofmann und Schötensack	Verfahren zur Darstellung von Phenylcyanat	22	Vergl. I, 304
29 939	24. Juni 1884	Dr. R. Schmitt, Professor (übertragen an F. W. von Heyden)	Verfahren zur Darstellung von Salicylsäure und deren Homologen	22	*Salicylsäure* vergl. I, 75
29 943	10. Juli 1884	Badische Anilin- und Sodafabrik	Neuerung in dem unter Patent Nr. 26 016 geschützten Verfahren zur Darstellung von violetten Farbstoffen durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd (Phosgen) auf tertiäre, aromatische Monamine in Gegenwart von Aluminiumchlorid oder ähnlich wirkenden Kondensationsmitteln	22	*Aethylviolett* [B], [Bi] Zusatz zu Nr. 26 016 vergl. II, 45
29 957*	19. Febr. 1884	Direktion des Vereins chemischer Fabriken	Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Hydrazotoluoldisulfosäure, beziehungsweise bromirter Hydrazobenzoldisulfosäure und Phenolen, Naphtolen und deren Sulfosäuren	22	Vergl. II. [illegible]
29 958*	23. Febr. 1884	G. Jagenburg und Dr. C. Leverkus u. Söhne	Verfahren zum Präpariren von Alizarin und anderen Anthracenfarbstoffen, um damit ungeölte Stoffe bedrucken zu können	22	Vergl. II. [illegible]
29 960*	21. März 1884	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verwendung höher chlorirten oder bromirten Ameisensäuremethyläthers statt des ameisensauren Chlormethyls oder Brommethyls bei dem in Patent Nr. 28 318 geschützten Verfahren zur Darstellung blauvioletter Farbstoffe	22	Zusatz zu D. R.-P. Nr. 28 318 vergl. II. 45

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
29 962	1. Juni 1884	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verwendung von chlorirten Chlorameisensäureäthern statt des Chlorkohlenoxyds bei dem in Patent Nr. 27 789 geschützten Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen	22	*Victoriablau*, *Nachtblau*, *Aethylviolett* [B], [Bi] Zusatz zu Nr. 27 789 vergl. II, 448
29 964*	13. Juni 1884	Direktion des Vereins chemischer Fabriken	Verfahren zur Darstellung hexaalkylirter Leukaniline durch Einwirkung von Ameisensäure, deren Salzen und Aethern auf tertiäre, aromatische Aminbasen bei Gegenwart von Kondensationsmitteln	22	Vergl. I, 423; II, 448
29 990*	9. Febr. 1884	J. H. Loder	Neuerungen in dem Verfahren zur Bereitung von Farbstoffen durch Einwirkung einer in alkoholischer Gährung befindlichen Zuckerlösung auf aromatische Verbindungen	22	2. Zusatz zu Nr. 23 962 vergl. II, 957
29 991	25. März 1884	Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis	Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen, welche vegetabilische Fasern echt gelb färben, so dass dieselben einem Seifenbade von 60° C. widerstehen können	22	*Gelb, seifenecht* vergl. II, 95
30 077	1. März 1884	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Trennung der Alphamonosulfosäure des Betanaphtols von den mit ihr im Gemenge erzeugten Sulfosäuren durch Anwendung des Tetrazodiphenyls, dessen Homologen und Sulfosäuren	22	*Bordeaux extra* [By] 4. Zusatz zu Nr. 18 027 vergl. I, 637; II, 95, 295
30 080*	19. April 1884	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Darstellung der wasserlöslichen Doppelverbindungen von gewissen monosulfurirten, schwer löslichen Azofarbstoffen mit Bisulfiten und zum Färben und Drucken mit denselben	22	Abhängig vom D. R.-P. Nr. 29 067 vergl. II, 96, 295

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
30 172*	2. Febr. 1884	Chemische Fabrik, vorm. Hofmann und Schötensack	Verfahren zur Darstellung von Salicylsäure durch Einwirkung von Phosgen auf Phenolnatrium am besten unter Zusatz von Natronhydrat	12	2. Zusatz zu Nr. 24 151 vergl. I, 757
30 329	12. Juni 1883	Dr. H. Müller (übertragen auf die Badische Anilin- und Sodafabrik)	Verfahren zur Darstellung von substituirten Benzaldehyden und von substituirtem Indigo	22	Theilweise abhängig von Nr. 19 768 vergl. I, 661
30 357*	21. Febr. 1884	Dr. E. Erlenmeyer	Verfahren zur Darstellung rother, violetter und blauer Farbstoffe der Rosanilinreihe durch Oxydation gewisser Kombinationen von methylirten Aminen mit primären, sekundären und tertiären, aromatischen Aminen	22	Vergl. II, 44[illegible]
30 358*	9. März 1884	Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering)	Verfahren zur Darstellung der Doppelverbindungen des Chlorjods mit den Basen der Chinolinreihe und zur Herstellung von Farbstoffen aus denselben	22	Vergl. I, 435
30 363*	9. März 1884	H. Loder	Neuerung in dem Verfahren zur Bereitung von Farbstoffen durch Einwirkung einer in alkoholischer Gährung befindlichen Zuckerlösung auf aromatische Verbindungen	22	3. Zusatz zu Nr. 23 962 vergl. II, 95[illegible]
30 426	18. Juni 1884	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Darstellung des Tetrahydroparachinanisols, Methylester des Tetrahydroparaoxychinolins, genannt „Thallin“	22	*Thallin* vergl. I, 607, 617
30 598	1. Juni 1884	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Doppelverbindungen der Azofarbstoffe mit Bisulfiten	22	Zusatz zum D. R.-P. Nr. 29 067 vergl. II, 97

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
30 640*	20. Mai 1884	Dahl und Co.	Verfahren zur Trennung der Azofarbstoffe, welche aus diazotirten β-Naphtylaminmonosulfosäuren durch Kombination mit α-Naphtolmonosulfosäuren hergestellt sind	22	Vergl. II, 79
30 648	27. Aug. 1884	Dr. O. Gürke	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Galleïn	22	*Galleïn* vergl. II, 561
30 889*	26. Febr. 1884	J. Levinstein	Verfahren zur Darstellung von aromatischen Nitroaminbasen	22	Vergl. I, 306
31 091*	16. Juli 1884	Dr. H. Reinherz	Verfahren zur Herstellung von Bioxypyrenchinon	22	Vergl. II, 699
31 240	19. Sptbr. 1884	Dr. R. Schmitt (übertragen an Dr. F. v. Heyden Nachfolger)	Verfahren zur Darstellung von Karbonaphtoësäuren (Oxynaphtoësäuren)	12	*Oxynaphtoësäuren* vergl. I, 807
31 321*	21. Aug. 1884	Ewer und Pick	Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Kondensation von tetraalkylirten Diamidobenzophenonen mit Phenolen und zur Umwandlung dieser Farbstoffe in rein basische	22	Theilweise abhängig vom Patent Nr. 27 789 vergl. II, 515
31 509	24. April 1884	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren violetter Farbstoffe	22	*Säureviolett 6 B* [By] vergl. II, 449
31 658	14. Juni 1884	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Herstellung gelber Azofarbstoffe durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl und Tetrazodixylyl auf die Oxybenzoësäuren	22	*Chrysamin* [By], [A] vergl. II, 98, 288
31 842	5. August 1884	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung von Metachlorbenzaldehyd	22	Vergl. I, 661

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
31 852	1. Juli 1884	Ewer und Pick (übertragen an die Badische Anilin- und Sodafabrik)	Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger Farbstoffe vermittelst Elektrolyse	22	Vergl. II, 737
31 936	9. Mai 1884	Ewer und Pick (übertragen an die Badische Anilin- und Sodafabrik)	Verfahren zur Darstellung gelber bis braungelber Farbstoffe durch Einwirkung von Harnstoffen auf aromatische Amine und tetraalkylirte Diamidobenzophenone	22	Vergl. II, 359
32 008*	24. Juli 1884	Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis	Verfahren zur Herstellung blauer Farbstoffe durch Oxydation der Kondensationsprodukte aus Acetonen der Fettreihe und Dimethylanilin	22	Vergl. II, 959
32 079	17. Sptbr. 1884	C. A. Preibisch	Oxydationsapparat zur Erzeugung von Anilinschwarz auf baumwollenen und halbseidenen Geweben	8	*Anilinschwarz* vergl. II, 854
32 238	28. März 1884	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Darstellung von Tetrachlorindigo	22	Zusatz zu Nr. 19 768 vergl. I, 663
32 271	28. Mai 1884	Dahl und Co.	Verfahren zur Trennung von β-Naphtylaminmonosulfosäuren	22	*Pyrotin* [D] 1. Zusatz zu Nr. 29 084 vergl. I, 520; II, 231
32 276	14. Novbr. 1884	Dahl und Co.	Neuerung an dem Verfahren zur Darstellung einer neuen β-Naphtylaminmonosulfosäure	22	*Pyrotin* [D] 2. Zusatz zu Nr. 29 084 vergl. I, 521; II, 231
32 277	25. Novbr. 1884	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung von Oxychinolin-, bezw. Oxychinizinderivaten durch Einwirkung von Acetondikarbonsäuren und deren Estern auf Amine, bezw. Hydrazine	22	Vergl. I, 807

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
32 280	12. Decbr. 1884	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung von am Stickstoff alkylirten Pseudostyrilen aus den Ammoniumverbindungen von Metakarbonsäureäthern der Pyridin-, Chinolin- etc. Basen	22	Vergl. I, 691
32 281	13. Decbr. 1884	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung von Chinolinderivaten (alkylirten Pseudochinoxylen) durch Einwirkung von Karboketonsäureestern auf sekundäre aromatische Aminbasen	22	Zusatz zu Nr. 26 428 vergl. I, 607
32 291*	27. Febr. 1884	L. Vignon und Co. (übertragen an L. Cassella und Co.)	Verfahren zur Darstellung von orangerothen und violetten Azofarbstoffen durch Einwirkung von Diazokörpern auf α-Naphtoldisulfosäuren	22	Vergl. I, 630; II, 98
32 502*	7. Oktbr. 1884	P. Monnet und Co.	Verfahren zur Herstellung eines braunen Azofarbstoffs durch Einwirkung von Metaphenylendiamin auf diazotirtes Paraphenylendiamin	22	Vergl. II, 99
32 564	1. Febr. 1885	Gesellschaft für chemische Industrie	Verfahren zur Darstellung gechlorter Phtalsäuren, namentlich von Tetrachlorphtalsäure, resp. deren Anhydrid	22	Vergl. I, 767
32 829*	4. März 1885	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Darstellung violetter und blauer Rosaniline durch Einwirkung von Perchlormethylmerkaptan auf tertiäre Amine	22	Vergl. II, 452
32 830	5. März 1885	Dr. O. Gürke	Verfahren zur Darstellung gechlorter Galleïne und Cöruleïne	22	Zusatz zu Nr. 30 648 vergl. II, 562
32 914	27. Novbr. 1884	Dr. M. Ulrich (übertragen an Haarmann und Reimer)	Verfahren zur Darstellung von Methoxy-p-nitrobenzaldehyd und von Ferulasäure behufs Gewinnung von Vanillin	53	Vergl. I, 673

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
32 958	20. Novbr. 1884	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Herstellung gelber Azofarbstoffe aus Benzidin und dessen Homologen	22	*Sulfanilgelb* vergl. II, 99, 288
32 961	3. März 1885	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung von Chinolinderivaten aus den Salzen von aromatischen Amidokörpern und Aceton oder dessen Kondensationsprodukten	22	Vergl. I, 44[illegible]
32 964	19. April 1884	Leipziger Anilinfabrik Beyer und Kegel	Verfahren zur Zerlegung der Armstrong'schen β-Naphtolmonosulfosäure in zwei isomere Naphtolmonosulfosäuren	22	Vergl. I, 63[illegible]; II, 100
33 064	6. Mai 1885	Dr. H. Müller (übertragen an die Badische Anilin- und Sodafabrik)	Verfahren zur Herstellung von substituirten Benzaldehyden und von substituirtem Indigo	22	Zusatz zu Nr. 30 329 vergl. I, 661, 662
33 088	20. Jan. 1885	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Darstellung von Benzidinsulfon und von Sulfonsäuren und Azofarbstoffen aus demselben	22	*Rosazurin B B* [By] vergl. I, 511 II, 100, 319
33 229*	17. Jan. 1885	Dr. A. Scheidel	Verfahren zur Darstellung von Vanillin aus dem sogenannten Olivil, dem Harz des Olivenbaums	53	Vergl. I, 67[illegible]
33 497	21. Febr. 1885	Dr. F. Just (übertragen an die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning)	Verfahren zur Darstellung substituirter Chinolinderivate aus Imidochloriden und Malonsäure, bezw. Acetessigestern	22	Vergl. I, 9[illegible]
33 535*	29. Novbr. 1884	Joh. Henry Loder	Verfahren zur Bereitung von Farbstoffen durch Einwirkung einer in alkoholischer Gährung befindlichen Zuckerlösung auf aromatische Verbindungen	22	4. Zusatz zu Nr. 23 962 vergl. II, 9[illegible]

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
33 536	13. Decbr. 1884	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung von Pyrazolen durch Einwirkung von Benzoylacetessigester auf aromatische Hydrazine	22	Zusatz zu Nr. 26 429 vergl. I, 813
33 538*	24. Jan. 1885	Dr. Richard Möhlau	Verfahren zur Darstellung von Dimethylparaphenylendiamin und Chlorsubstitutionsprodukten desselben aus Nitrosodimethylanilin	22	Vergl. I, 411
33 635	10. Mai 1885	Dr. F. W. v. Heyden	Verfahren zur Darstellung von substituirten Salicylsäuren	12	Zusatz zu Nr. 29 939 vergl. I, 757
33 857*	4. Juli 1884	A. Leonhardt u. Co. und Dr. Rud. Schulz	Neuerung in dem Verfahren zur Herstellung der Bayer'schen Alphamonosulfosäure des Betanaphtols	22	Vergl. I, 635
33 916	19. April 1884	Leipziger Anilinfabrik Beyer und Kegel	Verfahren zur Trennung eines Gemisches von β-Naphtoldisulfosäuren	22	Vergl. I, 643; II, 101
34 234*	5. April 1885	Dr. Ch. Rudolph	Verfahren zur Darstellung von p-Toluidin aus p-Nitrobenzylchlorid	22	Vergl. I, 317
34 294	18. Juni 1885	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Darstellung von gelben bis orangerothen Farbstoffen durch Kondensation von Hydrazinen mit Dioxyweinsäure	22	*Tartrazin* vergl. II, 355
34 299*	25. Juni 1885	Dahl und Co.	Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Einwirkung der Diazoverbindung des Thioparatoluidins auf Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren	22	*Thiorubin* vergl. I, 601; II, 102, 218
34 463	24. Juli 1884	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning (übertragen an die Badische Anilin- und Sodafabrik)	Verfahren zur Darstellung violetter und blauer Farbstoffe der Rosanilingruppe	22	Vergl. II, 452

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
34 472*	5. April 1885	J. B. Boasson	Verfahren zur Herstellung von Paraphenylendiamin und seinen Homologen und von violetten und blauen, schwefelhaltigen Farbstoffen aus denselben	22	Vergl. I, 310
34 515*	8. Mai 1885	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Neuerung in dem Verfahren zum Bedrucken der Textilfaser	8	*Lärulinblau* vergl. II, 812
34 607	9. April 1884	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Rosanilingruppe durch Einwirkung von Perchlorameisensäuremethyläther auf tertiäre, aromatische Amine in Gegenwart kondensirender Agentien	22	Vergl. II, 456
34 854*	5. Mai 1885	Dr. Otto N. Witt	Verfahren zur Trennung der im Handelsxylidin enthaltenen Isomeren	22	Vergl. I, 510
35 019*	15. Jan. 1884	Frankfurter Anilinfarbenfabrik Gans und Co.	Verfahren zur Darstellung einer β-Naphtylamindisulfosäure und der entsprechenden β-Naphtoldisulfosäure	22	Vergl. I, 645
35 133*	14. Juli 1885	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung von Chinolinderivaten durch Erhitzen der Salze von aromatischen Amidokörpern mit Gemischen von Aldehyden und Ketonen	22	Vergl. I, 447, 449
35 168*	30. Oktbr. 1885	Dr. G. Link	Verfahren zur Reinigung von Rohnaphtalin mittelst Schmier- oder Kernseifen	22	Vergl. II, 969
35 211	16. Aug. 1884	Dr. C. Fahlberg und die Erben des Kaufmanns Adolf List	Verfahren der Fabrikation von Benzoësäuresulfinid, auch Anhydroorthosulfaminbenzoësäure oder Saccharin genannt	12	*Saccharin* vergl. I, 752

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
35 341	1. August 1885	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Darstellung violetter und blauer Azofarbstoffe durch Einwirkung von Tetrazoditolyl oder dessen Salzen auf die Naphtole und deren Sulfosäuren	22	*Azoblau* [By], [A] vergl. II, 102, 289
35 615	17. März 1885	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Kombination von Tetrazoditolyl mit α- und β-Naphtylamin oder deren Mono- und Disulfosäuren	22	*Benzopurpurin B, 4 B, 6 B*; Zusatz zu Nr. 28 753 vergl. II, 103, 282
35 717	16. Aug. 1884	Dr. C. Fahlberg und die Erben des Kaufmanns Adolf List	Verfahren zur Darstellung von Benzoësäuresulfinid aus der Benzoësulfosäure	12	*Saccharin* vergl. I, 753
35 788*	18. Oktbr. 1885	Dahl und Co.	Verfahren zur Darstellung geschwefelter Naphtole und von Azofarbstoffen durch Einwirkung derselben auf Diazoverbindungen	22	Vergl. II, 103
35 790*	28. April 1886	Dahl und Co.	Verfahren zur Darstellung eines neuen Thioparatoluidins sowie von Azofarbstoffen mittelst desselben	22	Vergl. I, 602; II, 104, 218
35 933	9. Decbr. 1885	Dr. C. Fahlberg und Ad. List's Erben	Verfahren zur Darstellung von Saccharinsalzen der organischen Alkaloïde	12	*Saccharin* vergl. II, 970
36 014*	24. Sptbr. 1885	Dr. A. Scheidel (übertragen an C. F. Böhringer Söhne)	Darstellung von Orthonitroamidoparamethoxylbenzol und Orthonitroamidoparaäthoxylbenzol durch Einwirkung von Ammoniak auf Mononitrodimethylhydrochinon oder Mononitroäthylhydrochinon	22	Vergl. II, 970

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
36 289*	2. Decbr. 1885	Dr. L. Heffter	Verfahren zur Darstellung von trockenem Alizarin, welches mit Wasser zu Brei von der Natur des Alizarins en pâte zerfällt	22	Vergl. II, 60[illegible]
36 491	1. März 1884	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning (angemeldet von Leopold Cassella und Co. als F. Nr. 1964)	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung der den Hauptbestandtheil des G-Salzes des Patents Nr. 3229 bildenden β-Naphtoldisulfosäure	22	*β-Naphtol-γ-disulfosäure* 2. Zusatz zu Nr. 3229 vergl. I, 64[illegible]
36 757	27. Aug. 1885	Farbfabrik, vorm. Brönner (übertragen an die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation)	Verfahren zur Herstellung eines orseillerothen Azofarbstoffs	22	Zusatz zu Nr. 22 547 vergl. II, 10[illegible] 206
36 760*	21. Oktbr. 1885	Dr. med. R. J. Petri	Verfahren zur Darstellung eines grünen Farbstoffs durch Nitriren des Liebermann'schen Phenolfarbstoffs	22	Vergl. II. 94[illegible]
36 818	29. Decbr. 1885	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verwendung von Thiodiphenylamin und dessen Methyl- und Aethylderivaten bei dem im Patent Nr. 27 789 geschützten Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen	22	2. Zusatz zu Nr. 27 789 vergl. II, 4[illegible]
36 899	11. März 1886	Dahl und Co.	Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Induline durch Einwirkung von Diaminen der Benzolreihe auf Amidoazoverbindungen derselben, sowie zur Oxydation der Farbstoffe auf der Faser	22	Vergl. II. [illegible]

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
36 900*	11. März 1886	Dahl und Co.	Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher, blauer Rosaniline durch Einwirkung der Diamine der Benzolreihe auf Rosaniline und zur Oxydation der mit den Farbstoffen erzielten Farben auf der Faser	22	Vergl. II, 971
36 964	29. Decbr. 1885	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung von Aldehyden der Chinolinreihe	22	Vergl. II, 971
37 021*	5. August 1885	A. Leonhardt u. Co.	Verfahren zur Darstellung gelber, basischer Azofarbstoffe aus diazotirtem m-Nitranilin etc. und m-Phenylendiamin	22	Vergl. II, 105
37 064	26. Febr. 1886	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Darstellung von Farbstofflösungen und Druckfarben aus den basischen Anilinfarbstoffen unter Anwendung von Acetinen, Acetochlorhydrinen und Chlorhydrinen des Glycerins	8	*Acetinblau* [B] vergl. II, 813
37 067	10. Decbr. 1885	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Herstellung blaugrüner Farbstoffe und zwar Sulfosäuren benzylirter Pseudorosaniline	22	*Echtgrün* [By] vergl. II, 457
37 075	31. März 1886	Dr. L. Landsberg (übertragen an Haarmann und Reimer)	Verfahren zur Darstellung von m-Chlor-p-nitrobenzaldehyd und von m-Methoxy-p-nitrobenzaldehyd aus dem letzteren zum Zwecke der Darstellung von Vanillin	53	Vergl. II, 972
37 661	24. Jan. 1886	P. Monnet	Verfahren zur Erzeugung von mehr oder weniger blauen oder braunen, echten, schwarzen Farbstoffen direkt auf der Faser durch gleichzeitige Oxydation aromatischer Monamine und Diaminbasen	8	Vergl. II, 856

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
37 727	2. Febr. 1886	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung von Verbindungen der Lävulinsäure mit den aromatischen Hydrazinen	22	Vergl. II, 972
37 730	18. März 1886	Dr. A. Kern	Verfahren zur Darstellung von Dialkylamidothiobenzoësäurechloriden, resp. den entsprechenden Säuren und von Tetraalkyldiamidothioketonen aus Kohlenstoffsulfochlorid und tertiären, aromatischen Aminen	22	Vergl. II, 359, Anm. 3; 972
37 931*	18. Febr. 1886	A. Dahl	Verfahren zur Darstellung der Disulfosäuren des Mono-, Di- und Tribenzylrosanilins	22	Vergl. II, 460
37 932*	2. März 1886	A. Wülfing	Verfahren zur Abscheidung des Paratoluidins aus Gemischen von Para- und Orthotoluidin	22	Vergl. II, 975
37 934	20. April 1886	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Darstellung eines neuen, gelben Farbstoffs, Galloflavin, aus Gallussäure	22	*Galloflavin* [B] vergl. II, 695
38 052	8. Juni 1886	Dr. Fr. v. Heyden Nachf.	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Karbonaphtolsäuren (Oxynaphtoësäuren)	12	*Oxynaphtoësäure* Zusatz zu Nr. 31 240 vergl. II, 976
38 068*	27. Febr. 1886	Constantin Colin	Verfahren zur Herstellung eines im Wesentlichen aus o-phenylsulfosaurem Aethyl, o-Phenylsulfosäure und Aethylschwefelsäure bestehenden Desinfektionsmittels	12	*Aseptol* vergl. II, 976
38 281	2. Septbr. 1885	Dr. O. Gürke und Dr. Chr. Rudolph	Verfahren zur Darstellung von Naphtalintrisulfosäure und zur Umwandlung derselben in Naphtoldisulfosäure	22	*Naphtorubin* [By] vergl. II, 242

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
38 310*	23. Sptbr. 1885	Leipziger Anilinfabrik Baeyer und Kegel	Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe durch Kombination von Diazosafraninen mit Naphtolsulfosäuren	22	Vergl. II, 105
38 322	7. August 1885	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung von Methoxychinoxalin	22	Vergl. II, 977
38 417*	19. Jan. 1886	Remy und Erhardt	Verfahren zur Gewinnung hochprocentigen Anthracens aus Anthracen haltenden Gemengen	22	Vergl. II, 978
38 424	31. März 1886	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Darstellung von substituirten Naphtylaminsulfosäuren und substituirten Naphtylaminen	22	Vergl. II, 978
38 425	31. März 1886	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Darstellung eines blauschwarzen Azofarbstoffs	22	*Wollschwarz* [A], [B] vergl. II, 106, 254
38 433	3. Juni 1886	Badische Anilin- und Sodafabrik	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Auraminen	22	*Auramin* Zusatz zu Nr. 29 060 vergl. II, 359
38 454	7. Febr. 1886	Dr. C. Leverkus und Söhne	Verfahren zur Darstellung von pulverigem Alizarin, das sich leicht in eine Paste verwandeln lässt	22	Vergl. II, 603
38 573	25. Decbr. 1885	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung blauer, schwefelhaltiger Farbstoffe	22	*Methylenblau DBB* [M] vergl. II, 740
38 664	17. Febr. 1886	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Darstellung von Benzidinmonosulfosäure und von Azofarbstoffen aus den Tetrazoverbindungen derselben	22	Vergl. II, 106

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
38 729*	3. August 1886	Dr. phil. Knoll	Verfahren zur Darstellung von Morphinkarbonsäureäthern	12	Vergl. I, 214
38 735	29. Jan. 1886	A. Leonhardt und Co.	Verfahren zur Ueberführung der Paranitrotoluolsulfosäure in eine kondensirte Amidosulfosäure und zur Darstellung von Azofarbstoffen aus derselben	22	*Hessisch Gelb, Brillantgelb, Hessisch Purpur, Hessisch Violett* vergl. II, 107, 272
38 739*	8. Mai 1886	A. Collineau und Co.	Verfahren, thierische oder pflanzliche Fasern blau, violett oder schwarz zu färben	8	Vergl. II, 857
38 742	30. Mai 1886	Dr. phil. F. W. v. Heyden	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Salicylsäure, substituirter Salicylsäure und den Homologen der genannten Säuren	12	2. Zusatz zu Nr. 29 939 vergl. II, 979
38 784	12. März 1886	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung von Indolderivaten aus den Verbindungen der aromatischen Hydrazine mit den Ketonen und Aldehyden durch Ammoniak entziehende Mittel	22	Vergl. II, 980
38 789	16. Mai 1886	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Umwandlung von Tetramethyldiamidobenzophenon und Tetraäthyldiamidobenzophenon in Mono- und Disulfosäuren	22	Vergl. II, 984
38 790*	21. Mai 1886	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Darstellung von dialkyloxylirten Dichinolylen und deren hydrirten Abkömmlingen	22	Vergl. II, 986
38 795*	18. Juni 1886	Dahl und Co.	Verfahren zur Darstellung von Thiobenzidin und Thiotolidin, sowie von Azofarbstoffen mittelst derselben	22	Vergl. II, 108, 318

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
38 802	19. Novbr. 1885	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Darstellung neuer, gelber, rother und blauer Azofarbstoffe aus den Tetrazoverbindungen von Diamidodiphenoläthern und Phenolen oder Aminen	22	*Benzazurin G, 3 G, R* [By] vergl. II, 109, 328
38 973	23. April 1886	Dr. M. Nencki, Dr. F. v. Heyden Nachfolger	Verfahren zur Darstellung der Salicylsäureester der Phenole und Naphtole, genannt Salole	22	Vergl. II, 986
38 979	4. Juli 1886	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung grüner Farbstoffe aus Methylenblau oder Aethylenblau	22	Vergl. II, 742
39 029	3. Juli 1885	Leopold Cassella und Co.	Verfahren zur Darstellung schwarzblauer Azofarbstoffe	22	*Naphtolschwarz* [C] vergl. II, 110, 250
39 074*	2. Juli 1886	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Ueberführung der tetraalkylirten Diamidobenzophenone in die entsprechenden Derivate des Thiobenzophenons	22	Vergl. II, 988
39 096	29. Aug. 1885	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, indem man die aus 1 Mol. Tetrazodiphenylsalz oder Tetrazoditolylsalz mit 1 Mol. Naphtylaminsulfosäure etc. erhaltenen Zwischenprodukte mit Aminen etc. kombinirt	22	*Kongo 4 R, Kongokorinth* [A], [By] 2. Zusatz zu Nr. 28 753 vergl. II, 110, 283
39 184	11. Aug. 1886	Chemische Fabrik, vorm. Hofmann und Schötensack	Verfahren zur Darstellung der Salole	12	Vergl. II, 989

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
39 381 *	5. Septbr. 1886	Dr. Ludwig Friedr. Roser	Verfahren zur Darstellung von Dinitrodibenzyl	22	Vergl. II. 1[illegible] 267
39 511	20. April 1886	Dr. Karl Roth (übertragen an Lud. Löwe und Co.)	Verfahren zur Darstellung von Sprengstoffkomponenten durch Chlorirung und Nitrirung des Steinkohlentheers sowie seiner Theilprodukte	78	*Roburit* Vergl. II, 4[illegible] 990
39 563	4. Mai 1886	Gesellschaft für chemische Industrie	Verfahren zur Darstellung von Abkömmlingen des Phenylmethoxyloxychinizins durch Einwirkung des Hydrazobenzols auf Acetondikarbonsäureester	22	Vergl. II, [illegible]
39 564	4. Mai 1886	Gesellschaft für chemische Industrie	Verfahren zur Darstellung von Abkömmlingen des Chinizins durch Einwirkung des Hydrazobenzols und Homologen auf Acetessigäther und Substitutionsprodukte desselben	22	Vergl. II, [illegible]
39 662	11. Aug. 1886	Dr. Fr. v. Heyden Nachfolger	Verfahren zur Darstellung von Oxychinolinkarbonsäuren	12	Vergl. II. [illegible]
39 756	22. Mai 1886	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus den Paradiaminen des Stilbens und Fluorens	22	Vergl. II. 111 268
39 757	8. Juni 1886	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Neuerung bei dem Verfahren zur Darstellung blauer, schwefelhaltiger Farbstoffe	22	*Methylenblau D B B* [M] Zusatz zu Nr. 38 573 vergl. II. 74[illegible]
39 763	26. Juni 1886	Dahl und Co.	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Induline durch Einwirkung von Diaminen der Benzolreihe auf Amidoazoverbindungen derselben, sowie zur Oxydation der Farbstoffe auf der Faser	22	Zusatz zu Nr. 36 [illegible] vergl. II. [illegible]

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
39 887	7. August 1886	Dr. phil. A. Knoll	Verfahren zur Darstellung von Methylmorphin (Kodeïn) und Aethylmorphin	12	Vergl. I, 214
39 925	15. April 1886	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Darstellung einer neuen Betanaphtylaminsulfosäure	22	*β-Naphtylamin-δ-sulfosäure* vergl. II, 312
39 944*	7. August 1886	Dr. H. Cornelius	Verfahren zur Darstellung von Hydrazinen durch Kondensation von Hydrazoverbindungen mit Aldehyden	22	Vergl. II, 994
39 947	19. Sptbr. 1886	Dr. L. Limpach	Verfahren zur Trennung des Rohxylidins in die für die Farbentechnik wichtigen Isomeren	22	Vergl. II, 995
39 954	9. Novbr. 1886	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Darstellung gelbrother und violetter Azofarbstoffe aus der Tetrazoverbindung des Alphanaphtylendiamins	22	Vergl. II, 111, 336
39 958*	6. Juli 1886	H. Wichelhaus	Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus den Diazoverbindungen von Diamidodiphenylketon, dessen Hydrol und dessen Sulfosäuren	22	Vergl. II, 112, 268
40 247	9. Febr. 1886	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung neuer, gelber, rother und blauer Azofarbstoffe aus Tetrazoverbindungen von Diamidodiphenoläthern und Phenolen oder Aminen	22	*Azoviolett* [By] Zusatz zu Nr. 38 802 vergl. II, 113, 331
40 340	7. Novbr. 1886	Dr. F. Stolz (übertragen an die Badische Anilin- und Sodafabrik)	Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Rosanilingruppe durch Kondensation von Paranitrobenzaldehyd mit Kohlenwasserstoffen	22	Vergl. II, 397

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
40 369*	13. Juni 1886	Dr. B. Homolka	Verfahren zur Darstellung von blauen, blaugrünen und violetten Farbstoffen durch Kondensation von aromatischen Hydrazoverbindungen mit aromatischen Nitrosoverbindungen	22	Vergl. II, 959
40 372*	7. Septbr. 1886	H. M. Baker	Verfahren zur Herstellung von Resorcinblau	22	Vergl. II, 950
40 374*	22. Oktbr. 1886	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Ueberführung des Tetramethyl- und Tetraäthyldiamidobenzophenons in die entsprechenden Derivate des Thiobenzophenons	22	Zusatz zu Nr. 39 074 vergl. II, 996
40 375	24. Oktbr. 1886	Dr. E. Jacobsen (übertragen an die Badische Anilin- und Sodafabrik)	Verfahren zur Herstellung eines Styrogallol benannten Farbstoffs aus Gallussäure, bezw. Tannin	22	Vergl. II, 69[illegible]
40 377	4. Novbr. 1886	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Dimethylphenyloxypyrazol (Antipyrin)	22	*Antipyrin* [M] 2. Zusatz zu Nr. 26 429 vergl. II, 997
40 379	25. Nvbr. 1886	Kalle und Co.	Verfahren zur Darstellung der Nitrosoderivate der sekundären, aromatischen Amine	22	Vergl. II, 9[illegible]
40 388*	5. Januar 1887	Dr. H. J. Walder	Verfahren zur Darstellung eines Farbstoffs aus Anthrachinondisulfosäure	22	Vergl. II, 690
40 420*	2. Novbr. 1886	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Darstellung rother Farbstoffe aus Isochinolin	22	*Chinolinroth* [A] vergl. II, 330
40 424*	13. Jan. 1887	A. Wülfing	Verfahren zur Trennung des Paratoluidins aus seinen Mischungen mit Orthotoluidin und Anilin	22	Vergl. II, 998

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
40 571	23. Decbr. 1885	Schöllkopf Aniline and Chemical Company	Verfahren zur Darstellung einer neuen Naphtoldisulfosäure und von Farbstoffen aus derselben	22	*Brillantgelb* [Sch], *Wollscharlach R* [Sch], *Cochenillescharlach 4 R* [Sch], *Buffalo Rubin* [Sch], *Krocein 3 B* [Sch] vergl. II, 60, 113, 214, 216, 240
40 575	14. Decbr. 1886	A. Leonhardt u. Co.	Neuerung an dem durch Patent Nr. 38 735 geschützten Verfahren zur Darstellung einer neuen Amidosulfosäure und der Azofarbstoffe aus derselben	22	*Hessisch Purpur* Zusatz zu Nr. 38 735 vergl. II, 114, 273
40 740	2. Decbr. 1886	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, die Baumwolle direkt im Seifenbade rothviolett bis blau färben	22	Vergl. II, 114, 266
40 745	27. Jan. 1887	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Darstellung von orange und rothen Farbstoffen durch Einwirkung von Phenanthrenchinon auf die Sulfosäuren aromatischer Hydrazine	22	Vergl. II, 356
40 746	27. Jan. 1887	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Darstellung von gelben Farbstoffen durch Kondensation von Hydrazinsulfosäuren mit Isatin und Methylisatin	22	Vergl. II, 358
40 747	20. Febr. 1887	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung von Ketonsäureestern und Ketoketonen durch Einwirkung zweier Säureester auf einander oder von Säureestern auf Ketone bei Gegenwart von Natriumalkylaten	22	Vergl. II, 999

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
40 748*	22. Febr. 1887	Dahl und Co.	Verfahren zur Darstellung von violetten bis blauen Tetrazofarbstoffen aus diazotirtem Paradiamidodiphenylamin und Naphtolmono- und Disulfosäuren	22	Vergl. II, 115. 265
40 868*	30. Decbr. 1886	Dr. Otto N. Witt	Verfahren zur Darstellung von Naphtalinroth und analogen, rothen Farbstoffen	22	*Magdalaroth* vergl. II, 796
40 886	23. Sptbr. 1886	Durand und Huguenin	Verfahren zur Darstellung substituirter Naphtylendiamine und von violetten bis blauen Farbstoffen aus denselben und den Nitrosoderivaten tertiärer, aromatischer Amine	22	*Basler Blau* [D H] vergl. II, 800
40 889*	7. Novbr. 1886	Dr. M. Nencki und Dr. J. Berlinerblau	Verfahren zur Darstellung von Indol und Methylketol	22	Vergl. II, 1001
40 890*	11. Nvbr. 1886	Dr. B. Fischer und Dr. H. Michaelis	Verfahren zur Darstellung von Oxyazofarbstoffen durch Kombination von Diazoamidoverbindungen mit Phenolen oder deren Sulfosäuren	22	Vergl. II, 115
40 893	7. Decbr. 1886	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Darstellung von Naphtoltri- und Dioxynaphtalindisulfosäure	22	Vergl. II, 1003
40 897*	5. Jan. 1887	Dr. H. J. Walder	Verfahren zur Darstellung von braunen Farbstoffen durch Einwirkung von salpetriger Säure, bezw. Nitriten auf die Monosulfosäuren von Phenolen	22	Vergl. II, 953
40 901	5. März 1887	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Darstellung von Chinolinparasulfosäure	22	Vergl. II, 1005

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
40 905	28. Mai 1886	K. Oehler	Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Einwirkung von Tetrazodiphenylchlorid und Tetrazoditolylchlorid auf aromatische Metadiamine und deren Sulfosäuren	22	Vergl. II, 116, 295
40 954	28. Jan. 1886	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Darstellung von gemischten Azofarbstoffen aus Tetrazodiphenylsalzen oder Tetrazoditolylsalzen	22	*Kongo G R Kongogelb en pâte* [A], [B] vergl. II, 116, 290
40 977	14. April 1886	Leopold Cassella und Co.	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung schwarzblauer Azofarbstoffe	22	Zusatz zu Nr. 39 029 vergl. II, 117, 252
41 065*	8. Januar 1887	Dr. Ed. Seelig	Verfahren zur Darstellung von Acetylchlorid und Benzoylchlorid aus Benzylacetat	22	Vergl. II, 1006
41 095	30. März 1887	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gemischten Azofarbstoffen aus Benzidin, bezw. Tolidin und β-Naphtylamindisulfosäure R	22	*Brillantkongo* [A], [By] Zusatz zu Nr. 28 753 vergl. II, 117, 285
41 362	5. März 1887	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung der in den Patenten Nr. 28 753 und 35 615 (Zusatz zu ersterem) beschriebenen Farbstoffe	22	4. Zusatz zu Nr. 28 753 vergl. II, 286
41 505	17. Decbr. 1886	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung der Betanaphtylamindeltamonosulfosäure	22	*β-Naphtylamin-δ-sulfosäure* Zusatz zu Nr. 39 925 vergl. II, 312
41 506	21. Decbr. 1886	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Darstellung von alkylirten β-Naphtylaminsulfosäuren	22	Vergl. II, 315

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
41 507*	8. Januar 1887	Dr. Ed. Seelig	Verfahren zur Darstellung von Benzylacetat, sowie von Aethylendiacetat	22	Vergl. II. 1006
41 510*	1. Febr. 1887	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Darstellung von Wolle bordeaux und blauschwarz färbenden Azofarbstoffen aus alkylirten Naphtylaminsulfosäuren	22	Vergl. II. [illegible]
41 512*	4. Febr. 1887	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Herstellung von alkylirtem Indamin, Indophenol, Neublau oder Naphtolblau	22	Vergl. II. [illegible]
41 514	25. Febr. 1887	Ewer und Pick	Verfahren zur Darstellung von geschwefeltem Resorcin (Thioresorcin)	22	Vergl. II 1007
41 518	3. April 1887	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Herstellung einer wasserlöslichen Verbindung von Naphtazarin und Sulfiten und zur Erzeugung schwarzer bis grauer Töne mittelst derselben oder des Naphtazarins	22	*Alizarinschwarz* [illegible] [B] vergl. II. [illegible]
41 751	10. April 1887	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung von dialkylirten Amidobenzophenonen	22	Vergl. II 1008
41 761	21. Decbr. 1886	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Darstellung von blaurothen Azofarbstoffen aus Benzidin oder Tolidin	22	*Rosazurin B* [By] vergl. II. [illegible] 317
41 819	5. Oktbr. 1886	Dr. L. Paul (übertragen an die Leipziger Anilinfabrik, Beyer und Kegel)	Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Tetrazodiphenyldikarbonsäure sowie deren Methyl- und Aethyläther	22	Vergl. II. [illegible]
41 929	27. März 1886	H. Baum (übertragen an die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.)	Verfahren zur Darstellung von Pararosanilinen aus paranitrobenzylirten Basen und den Halogensalzen aromatischer Basen	22	Vergl. II. [illegible]

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
41 934	25. Jan. 1887	Ewer und Pick	Verfahren zur Darstellung einer α-α-Naphtolmonosulfosäure von α-α-Dioxynaphtalin und dessen Mono- und Disulfosäure	22	Vergl. II, 1012
41 936	23. Febr. 1887	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung von Oxypyrazol durch Einwirkung von substituirten Amiden des Acetessigesters auf Phenylhydrazin	22	3. Zusatz zu Nr. 26 429 vergl. II, 1014
41 957	4. Septbr. 1886	Dahl und Co.	Verfahren zur Darstellung und Abscheidung einer neuen α-Naphtylamindisulfosäure	22	Vergl. II, 1015
42 006	21. Mai 1887	J. R. Geigy	Verfahren zur Herstellung von unsymmetrisch substituirten Diamidodiphenylbasen	22	Vergl. II, 333
42 011	22. Febr. 1887	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Darstellung von blauen Tetrazofarbstoffen, die sich vom Paraphenylendiamin einerseits und den Naphtolsulfosäuren andererseits ableiten	22	Vergl. II, 264
42 021	15. April 1886	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus der in dem Patent Nr. 39 925 charakterisirten β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure gemäss den in den Patenten Nr. 28 753, 35 615 und 38 802 beschriebenen Methoden	22	*Deltapurpurin G*, *5 B*, *7 B*, [By] vergl. II, 297
42 053	15. April 1887	Chemische Fabriksaktiengesellschaft	Verfahren zur Reinigung des Rohanthracens	22	Vergl. II, 1019
42 112	22. Sptbr. 1886	Leopold Cassella und Co.	Verfahren zur Darstellung einer neuen Naphtolmonosulfosäure	22	Vergl. II, 312, 1020
42 227	8. März 1887	Ed. Kegel (übertragen an die Leipziger Anilinfabrik, Beyer und Kegel)	Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Tetrazodibenzolazodiphenyl und dergl. und Resorcin, Orcin und Naphthionsäure	22	Vergl. II, 339

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
42 261	30. Juni 1886	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Darstellung einer Dioxynaphtalinmonosulfosäure	22	Vergl. II, 1021
42 270	8. Oktbr. 1886	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Darstellung von gelbbraunen und rothbraunen Azofarbstoffen aus der Dioxynaphtalinmonosulfosäure des Patents Nr. 42 261	22	Vergl. II, 1022
42 272	1. Jan. 1887	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure	22	*β-Naphtylamin-δ-sulfosäure* 2. Zusatz zu Nr. 39 925 vergl. II, 312
42 273	23. Jan. 1887	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure	22	*β-Naphtylamin-δ-sulfosäure* 3. Zusatz zu Nr. 39 925 vergl. II, 312
42 276*	15. März 1887	Dr. M. Conrad und L. Limpach	Verfahren zur Darstellung von γ-Oxychinolinderivaten durch Erhitzen von aromatischen β-Amidokrotonsäureestern oder von aromatischen β-Amido-β-phenylakrylsäureestern	22	Vergl. II, 1022
42 295	23. April 1887	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung von Metaamidophenyllutidindikarbonsäureäthern aus Metanitrobenzaldehyd	22	Vergl. II, 1024
42 304	28. Jan. 1886	Schöllkopf Aniline and Chemical-Company	Neuerung an dem durch Patent Nr. 40 571 geschützten Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen	22	Zusatz zu Nr. 40 571 vergl. II, 1025
42 382*	1. Juni 1887	H. Wichelhaus und C. Krohn	Verfahren zur Darstellung eines rothen Azofarbstoffs aus Naphthionsalz	22	Vergl. II, 1026
42 440	5. Oktbr. 1886	Dahl und Co.	Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus der α-Naphtylamindisulfosäure des Patents Nr. 41 957	22	Vergl. II, 1026

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
42 466	16. Nvbr. 1886	A. Leonhardt und Co.	Verfahren zur Ueberführung gewisser, nach Patent Nr. 38 735 erhältlicher Farbstoffe in gegen Alkalien beständige Farbstoffe	22	*Chrysophenin* [L] 2. Zusatz zu Nr. 38 735 vergl. II, 274
42 726	7. August 1887	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung von Diphenylpyrazolon und Diphenylmethylpyrazolon aus Benzoylessigester und Phenylhydrazin	22	4. Zusatz zu Nr. 26 429 vergl. II, 1028
42 771	28. Decbr. 1886	Farbenfakriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Neuerung an dem in dem Patent Nr. 41 761 geschützten Verfahren zur Darstellung alkylirter Azofarbstoffe	22	1. Zusatz zu Nr. 41 761 vergl. II. 298
42 814	19. April 1887	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Darstellung von violetten Tetrazofarbstoffen, die sich vom Paraphenylendiamin ableiten	22	Zusatz zu Nr. 42 011 vergl. II, 264
42 853	2. August 1887	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung dialkylirter Amidodiphenyl- u. -phenylnaphtylketone	22	Zusatz zu Nr. 41 751 vergl. II, 1029
42 871	5. März 1887	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Darstellung des Tetrahydroparaoxychinolins und von Thallin aus demselben	22	Zusatz zu Nr. 30 426 vergl. II, 1031
42 874*	30. Juni 1887	Ewer und Pick	Verfahren zur Darstellung einer Monosulfosäure des Acetnaphtalids und zur Ueberführung derselben in α-Naphtylaminsulfosäure	22	Vergl. II, 311, 1032
42 987	22. Mai 1887	C. F. Böhringer und Söhne	Verfahren zur Darstellung von α-Pyridylakrylsäure und α-Pyridylmilchsäure	22	Vergl. II, 1034
42 992	25. Aug. 1887	A. F. Poirrier, Z. Roussin und D. A. Rosenstiehl	Verfahren zur Darstellung rothvioletter bis schwarzvioletter Azofarbstoffe	22	Vergl. II, 1035

84*

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
43 088	17. Sptbr. 1887	Dahl und Co.	Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Indulinen aus Azophenin oder Azoparatolin und Paraphenylendiamin	22	Vergl. II. 824
43 100	19. Oktbr. 1886	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus der Tetrazodiphenylorthodisulfosäure	22	Vergl. II. 321
43 125	29. Juli 1887	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gemischten Azofarbstoffen aus Benzidin, bezw. Tolidin und α-Amidonaphtalin-δ-disulfosäure	22	Zusatz zu Nr. 28 753 vergl. II. 287
43 142	22. März 1887	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Darstellung eines blauen Azofarbstoffs aus Diamidostilben	22	Zusatz zu Nr. 39 756 vergl. II. 276
43 169	24. März 1887	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Neuerung an dem unter Nr. 41 761 patentirten Verfahren zur Darstellung von blaurothen Azofarbstoffen aus Benzidin oder Tolidin	22	2. Zusatz zu Nr. 41 761 vergl. II. 2[illegible]
43 197	20. April 1887	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Darstellung von blauen Azofarbstoffen aus Diamidostilben	22	2. Zusatz zu Nr. 39 756 vergl. II. 276
43 204	8. Juni 1887	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von blaurothen Azofarbstoffen aus Diamidodiphenoläthern, Diamidostilben und dessen Disulfosäure	22	*Heliotrop* [By] 3. Zusatz zu Nr. 41 761 vergl. II. [illegible]
43 230	9. Febr. 1887	Dr. von Dechend	Verfahren zur Reduktion von Nitroverbindungen mittelst Zinkstaub und Eisen oder ohne letzteres unter Anwendung wässeriger Salzlösungen	22	Vergl. II. 1036
43 433	30. Aug. 1887	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser beim Drucken	8	Vergl. II. 103[illegible]

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
43 486	24. Juni 1887	Leipziger Anilinfabrik, Beyer und Kegel	Neuerung an dem durch Patent Nr. 42 227 geschützten Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen	22	Zusatz zu Nr. 42 227 vergl. II, 341
43 493	23. April 1887	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von gemischten Azofarbstoffen aus Tetrazodiphenylsalzen oder Tetrazoditolylsalzen	22	Zusatz zu Nr. 40 954 vergl. II, 1039
43 515	25. Juni 1887	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Darstellung von Orthonitrophenol	22	Vergl. II, 1040
43 524	21. Oktbr. 1886	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Darstellung von rothen, violetten und blauen Azofarbstoffen aus der Tetrazoverbindung der Orthodiamidodiphensäure	22	Vergl. II, 327, 1041
43 644*	1. Novbr. 1887	Leipziger Anilinfabrik, Beyer und Kegel und Dr. O. Hoffmann	Verfahren zur Darstellung von rothen Farbstoffen durch Einwirkung von Tetrazoverbindungen des Diamidotriphenylmethans und seiner Homologen auf β-Naphtoldisulfosäure R	22	*Baumwollponceau* vergl. II, 1042
43 713	22. Juli 1887	Dr. M. v. Nencki und Dr. F. v. Heyden	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Salolen	22	Zusatz zu Nr. 38 973 vergl. II, 1043
43 714	28. Juli 1887	K. Oehler	Verfahren zur Darstellung gelber, basischer Farbstoffe der Phenylakridingruppe, genannt Benzoflavine	22	*Benzoflavin* [O] vergl. II, 875
43 720	27. Oktbr. 1887	K. Oehler	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung gelber, basischer Farbstoffe der Phenylakridingruppe, genannt Benzoflavine	22	*Benzoflavin* Zusatz zu Nr. 43 714 vergl. II, 877
43 740	22. Sptbr. 1886	Leopold Cassella und Co.	Verfahren zur Darstellung einer Naphtylaminmonosulfosäure	22	*β-Naphtylamin-δ-sulfosäure* vergl. II, 1016

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
43 847	7. Juli 1887	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung von Ketonsäureestern und Ketoketonen durch Einwirkung zweier Säureester auf einander, oder von Säureestern auf Ketone bei Gegenwart von Natriumalkylaten	22	Zusatz zu Nr. 40 747 vergl. II, 1047
43 866	2. Febr. 1887	Loewe u. Co.	Verfahren zur Herstellung von Sprengstoffen aus den nach dem Verfahren des Patents Nr. 39 511 hergestellten Sprengstoffkomponenten unter Benutzung von Schwefel oder aromatischen Nitrokohlenwasserstoffen	78	Zusatz zu Nr. 39 511 vergl. II, [illegible]
44 002	13. Nvbr. 1887	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des Metaamidophenolphtaleïns	22	*Rhodamin* [B] vergl. II, 545
44 045	27. Juli 1887	A. F. Poirrier und D. A. Rosenstiehl	Verfahren zur Darstellung von gelben, orangen und rothen Farbstoffen aus Azoxyanilin und Azoxytoluidin	20	Vergl. II, 1049
44 077	27. Oktbr. 1887	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung von tetraalkylirten Diamidobenzophenonen	22	2. Zusatz zu Nr. 41 751 vergl. II, 1051
44 079	15. März 1887	Leopold Cassella und Co.	Verfahren zur Darstellung einer neuen Disulfosäure des β-Naphtols	22	Vergl. II, 1056
44 089	26. Febr. 1887	Leipziger Anilinfabrik, Beyer und Kegel	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus der Tetrazoverbindung der Metadiamidodiphensäure	22	Zusatz zu Nr. 41 819 vergl. II, 1057
44 161	24. Juni 1887	Leipziger Anilinfabrik, Beyer und Kegel	Verfahren zur Darstellung eines gelbrothen Baumwollenfarbstoffs aus der Tetrazoverbindung der Metadiamidodiphensäure und Resorcin	22	Zusatz zu Nr. 41 819 vergl. II, 1058

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
44 170	16. Nvbr. 1887	Dr. R. Nietzki (übertragen an die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning)	Verfahren zur Darstellung gelber und brauner Farbstoffe durch Einwirkung nitrirter Diazoverbindungen auf Oxykarbonsäuren	22	Vergl. II, 1058
44 171	18. Nvbr. 1887	Dr. Otto N. Witt (übertragen auf die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation)	Verfahren zur Darstellung violetter Azofarbstoffe durch Einwirkung von Dinitrodiazobenzol auf die Mono- und Disulfosäuren des Betanaphtylamins	22	Vergl. II, 1059
44 209	27. Sptbr. 1887	Leopold Cassella und Co.	Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren ätherificirter Oxydiphenylbasen und zur Ueberführung dieser Sulfosäuren in die entsprechenden Basen	22	Vergl. II, 1060
44 238	4. Aug. 1887	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung von mono- und disubstituirten Dialkylamidobenzoësäureamiden	22	Vergl. II, 1061
44 248	7. Januar 1888	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Trennung der sogenannten β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure von der sogenannten β-Naphtylamin-β-monosulfosäure	22	Vergl. II, 1066
44 249	12. Jan. 1889	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Neuerungen in dem Verfahren zur Trennung der sogenannten β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure von der sogenannten β-Naphtylamin-β-monosulfosäure	22	Zusatz zu Nr. 44 248 vergl. II, 1067
44 268 *	25. Aug. 1887	Dr. phil. L. Reese	Verfahren zur Darstellung von Phtalimidblau	22	Vergl. II, 961
44 269	28. Aug. 1887	A. F. Poirrier und D. A. Rosenstiehl	Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Dinitrobenzil als Ausgangsprodukt	22	Vergl. II, 1069

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
44 406	5. Januar 1888	Dahl und Co.	Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher, indulinähnlicher Farbstoffe	22	Vergl. II, 831
44 554	6. Septbr. 1887	A. F. Poirrier und D. A. Rosenstiehl	Verfahren zur Darstellung von Azoxyprodukten aus Nitrotoluidin und Nitroxylidin und von Farbstoffen aus denselben	22	Zusatz zu Nr. 44 045 vergl. II, 1069
44 650*	15. Juni 1887	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Neuerung in dem Verfahren zur Herstellung eines blauen Farbstoffs	22	2. Zusatz zu Nr. 38 802 vergl. II, 328
44 770	1. Novbr. 1887	Leopold Cassella und Co.	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Oxydiphenylbasen	22	1. Zusatz zu Nr. 44 209 vergl. II, 1071
44 775	21. Decbr. 1887	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe aus den Diamidodiphenoläthern mit der Naphtoldisulfosäure des Patents Nr. 40 571	22	Vergl. II, 1072
44 779	10. Jan. 1888	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung der Mono- und Disulfosäure des Benzidins und Tolidins	22	Vergl. II, 1073
44 784	9. Febr. 1888	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Darstellung von Tolidinsulfon und dessen Mono- und Disulfosäure	22	Zusatz zu Nr. 33 088 vergl. II, 1075
44 792	18. März 1888	Gesellschaft für chemische Industrie (übertragen an die Badische Anilin- und Sodafabrik)	Verfahren zur Darstellung von Metaamidophenol und alkylirten Metaamidophenolen	22	Vergl. II, 558
44 797	23. April 1888	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung gelber Farbstoffe durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl auf Salicylsäure	22	Zusatz zu Nr. 31 658 vergl. II, 1076

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
44 881	26. Febr. 1887	Leipziger Anilinfabrik, Beyer und Kegel	Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus diazotirten Diamidoazodiphenylen	22	Vergl. II, 1078
44 906	24. Jan. 1888	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Darstellung gelber Azofarbstoffe durch Einwirkung von Tetrazoverbindungen des Diphenyls und Ditolyls auf die Oxytoluylsäure	22	2. Zusatz zu Nr. 31 658 vergl. II, 1078
44 954	10. Nvbr. 1887	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Darstellung gelb- bis rothbrauner, im alkalischen Bade färbender Azofarbstoffe aus Chrysoïdin	22	Vergl. II, 1079
45 120*	25. März 1887	Dr. Rudolph Leuckart	Verfahren zur Darstellung von Thiophenolen, bezw. Thiophenetolen durch Einwirkung von Salzen sogenannter Thiosäuren auf Diazokörper	22	Vergl. II, 1080
45 221	4. Juni 1887	Leopold Cassella und Co.	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung der β-Naphtolmonosulfosäure F	22	Zusatz zu Nr. 42 112 vergl. II, 1083
45 226	21. Sptbr. 1887	H. Trommsdorff	Verfahren zur Darstellung jodirter Sulfosäuren der Phenole	22	Vergl. II, 1084
45 229	23. Oktbr. 1887	Ewer und Pick	Verfahren zur Darstellung einer neuen Naphtalindisulfosäure, sowie zur Ueberführung derselben in Dioxynaphtalin	22	Vergl. II, 1087
45 263	14. Febr. 1888	Badische Anilin- und Sodafabrik	Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des m-Amidophenolphtaleïns	22	*Rhodamin* Zusatz zu Nr. 44 002 vergl. II, 550

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
45 268	28. Febr. 1888	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Darstellung von Nitrosoverbindungen der dialkylirten Metaamidophenole und zur Ueberführung derselben in Farbstoffe durch Kondensation mit aromatischen Aminen	22	*Nilblau* [B] vergl. II, 722
45 272*	6. März 1888	R. Meyer	Verfahren zur Darstellung gelber und gelbrother Farbstoffe aus Benzil und den Sulfosäuren aromatischer Hydrazine	22	Vergl. II, 1090
45 294	20. Decbr. 1887	K. Oehler	Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung gelber, basischer Farbstoffe der Phenylakridingruppe, genannt Benzoflavine	22	*Benzoflavin* [O] 2. Zusatz zu Nr. 43 714 vergl. II, 875
45 298	22. Jan. 1888	K. Oehler	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung gelber, basischer Farbstoffe der Phenylakridingruppe, genannt „Benzoflavine"	22	*Benzoflavin* [O] 3. Zusatz zu Nr. 43 714 vergl. II, 880
45 342	1. März 1888	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Darstellung von violetten und braunvioletten Azofarbstoffen	22	2. Zusatz zu Nr. 40 954 vergl. II, 1091
45 370	6. Mai 1888	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Darstellung eines rothen, basischen Naphtalinfarbstoffs und dessen Sulfosäuren	22	Vergl. II, 825
45 371	18. März 1888	Kalle und Co.	Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen aus Diamidotolan	22	Vergl. II, 1092
45 549*	4. Novbr. 1887	Ewer und Pick	Verfahren zur Darstellung eines Naphtylendiamins	22	Vergl. II, 1093

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
45 776	16. März 1888	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Darstellung einer neuen α-Naphtoldisulfosäure	22	Vergl. II, 1094
45 786	3. April 1887	Kern und Sandoz	Verfahren zur Darstellung des Gallussäuremethyläthers und eines Farbstoffs aus demselben	22	*Prune* vergl. II, 717
45 787	25. Sptbr. 1887	Société anonyme des matières colorantes	Neuerungen an dem Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen mittelst der Diazoverbindungen des Nitranilins und ähnlicher nitrirter Amine	22	Zusatz zu Nr. 6715 vergl. II, 1097
45 788*	18. Nvbr. 1887	Ewer und Pick	Verfahren zur Darstellung von Naphtylendiaminen	22	Zusatz zu Nr. 45 549 vergl. II, 1098
45 789	9. Decbr. 1887	A. F. Poirrier und D. A. Rosenstiehl	Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Dinitrobenzil als Ausgangspunkt	22	Zusatz zu Nr. 44 269 vergl. II, 1100
45 803	23. Mai 1888	Dahl und Co.	Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Induline durch Einwirkung von p-Phenylendiamin auf α-Amidonaphtalinazobenzol, α-Amidonaphtalinazotoluol und α-Amidoazonaphtalin	22	2. Zusatz zu Nr. 36 899 vergl. II, 824
45 806	8. Juni 1888	Kalle und Co.	Verfahren zur Darstellung von mono- und dialkylirten Amidobenzhydrolen	22	Vergl. II, 1101
45 827	30. Nvbr. 1887	Leopold Cassella und Co.	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Oxydiphenylbasen	22	2. Zusatz zu Nr. 44 209 vergl. II, 1102
45 839	7. Juni 1887	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Darstellung von Schwefelderivaten der Paradiamine und zur Umwandlung derselben in Methylenblau	22	Vergl. II, 743

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
45 887	30. Juli 1887	C. Bennert	Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen, blauen, organischen Farbkörpern durch Einwirkung von Schwefeldioxyd oder von schwefliger Säure auf aromatische Amine oder Gemische derselben bei höherer Temperatur mit oder ohne Zusatz von Nitro- oder Azoverbindungen	22	Vergl. II, 961
45 888	30. Juli 1887	C. Bennert	Verfahren zur Ueberführung der nach dem durch Patent Nr. 45 887 geschützten Verfahren gewonnenen neuen, schwefelhaltigen, organischen Farbkörper in wasser- oder alkalilösliche Form durch Behandlung derselben mit Sulfurirungsmitteln	22	Vergl. II, 966
45 889	30. Juli 1887	C. Bennert	Verfahren zur Darstellung von braunen Farbstoffen, bezw. braunen Farbkörpern durch Einwirkung von Salpetersäure auf die nach Patentschrift Nr. 45 887, bezw. 45 888 erhaltenen schwefelhaltigen, organischen Farbkörper, bezw. deren Sulfosäuren	22	Vergl. II. 967
45 940	17. Mai 1888	G. C. Zimmer	Verfahren zur Herstellung von Phenyl-β-naphtylaminmonosulfosäure	22	Vergl. II. 1103
45 994	1. Juni 1888	K. Oehler	Verfahren zur Darstellung neuer Diazofarbstoffe aus Amidophenol- sowie Amidokresolsulfosäuren und α-Naphtylamin und Verwendung derselben zur Herstellung von Wolle violett, blau und schwarz färbenden Tetrazofarbstoffen	22	Vergl. II. 1101

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
46 096	29. April 1888	Dr. R. Hirsch	Verfahren zur Reinigung von Salpetersäure sowie zur Gewinnung derselben, bezw. von Nitrobenzol aus den Abfallsäuren der Nitroglycerin-, bezw. Nitrobenzolfabrikation	12	Vergl. I, 245
46 134	12. Oktbr. 1887	Leopold Cassella und Co.	Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus ätherificirten Oxydiphenylbasen und deren Sulfosäuren	22	*Diaminroth* [C], *Diamingelb* [C], *Diaminblau* [C] vergl. II, 1106
46 203	25. Febr. 1888	Dr. R. Nietzki (übertragen an die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning)	Verfahren zur Darstellung gelber und brauner Farbstoffe durch Einwirkung nitrirter Diazoverbindungen auf Oxykarbonsäure	22	Zusatz zu Nr. 44 170 vergl. II, 1109
46 205	24. April 1888	Dr. P. Seidler	Verfahren zur Darstellung von Diazosulfosäuren enthaltenden Spreng- bezw. Schiessmitteln	78	Vergl. I, 462
46 252	13. Jan. 1888	A. Leonhardt und Co.	Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen aus p-Nitrotoluolsulfosäure	22	*Mikado-braun* [L], *Mikado-orange* [L] vergl. II, 1110
46 307	16. Aug. 1888	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Darstellung von α-Naphtol-α-monosulfosäure aus Naphthionsäure	22	*α-Naphtol-α-sulfosäure* vergl. II, 1112
46 321	18. März 1888	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Darstellung von neuen, Baumwolle direkt färbenden Hydrazinfarbstoffen aus Dihydrazinstilbendisulfosäure und Dihydrazindiphenyldisulfosäure	22	Vergl. II, 1113
46 328	23. Juni 1888	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Darstellung von braunen Farbstoffen, welche Baumwolle direkt färben	22	Vergl. II, 1115

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
46 333	7. Juli 1888	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Darstellung von Merkaptolen	22	Vergl. II. 1115
46 354	3. Mai 1888	Badische Anilin- und Sodafabrik	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des m-Amidophenolphtaleïns	22	2. Zusatz zu Nr. 44 002 vergl. II, 553
46 375	11. Nvbr. 1887	Dr. H. Kupferberg (übertragen an die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation)	Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus den Diazoverbindungen des Phenylen- und Toluylenbrauns	22	Vergl. II. 1116
46 384	18. Aug. 1888	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung grüner und blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe	22	*Patentblau* vergl. II, 1117
46 413	28. Jan. 1888	H. Baum (übertragen an Dr. F. v. Heyden Nachfolger)	Verfahren zur Darstellung der Dithiosalicylsäure	22	Vergl. II, 1124
46 438	23. Aug. 1888	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Darstellung von Tetrazofarbstoffen aus Karbazol	22	*Karbazolgelb* vergl. II. 1124
46 479	3. Juli 1888	St. v. Kostanecki	Verfahren zur Darstellung nitrosirter Resorcinazofarbstoffe	22	Vergl. II. 1126
46 501	15. Juli 1888	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von braunen Farbstoffen, welche Baumwolle direkt färben	22	Zusatz zu Nr. 46 328 vergl. II, 1127
46 623	17. Decbr. 1886	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure	22	Zusatz zu Nr. 42 021 vergl. II, 1128
46 654	19. Aug. 1888	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Darstellung von blauen bis grünen Schwefelsäurederivaten des Alizarinblaus	22	Vergl. II, 655 (B 8868)

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
46 711	23. März 1888	Leopold Cassella und Co. (übertragen an die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation und Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.)	Verfahren zur Darstellung eines neuen rothen Farbstoffs	22	Vergl. II, 1130
46 737	31. Aug. 1888	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen durch paarweise Kombination von Amidoazoverbindungen	22	Vergl. II, 1131
46 746	9. März 1888	Aktiengesellschaft für chemische Industrie Rheinau	Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung aromatischer Hydrazinsulfosäuren auf Retenchinon	22	Vergl. II, 1133
46 756	29. Aug. 1888	Prof. Dr. M. v. Nencki und Dr. F. v. Heyden. Nachfolger	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Salolen	22	Zusatz zu Nr. 38 973 vergl. II, 1134
46 804	10. Nvbr. 1887	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Darstellung von gelb- bis rothbraunen Baumwollfarbstoffen durch Kombination von Bismarckbraun mit Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen	22	*Benzolbraun* vergl. II, 1136
46 805	7. Febr. 1888	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Schwefelderivaten der Paradiamine und zur Umwandlung derselben in schwefelhaltige Farbstoffe	22	Vergl. II, 750
46 807	29. April 1888	Badische Anilin- und Sodafabrik	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des m-Amidophenolphtaleïns	22	3. Zusatz zu Nr. 44 002 vergl. II, 554 (G 4707)

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
46 869	3. Mai 1888	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Darstellung von m-Oxydiphenylamin, bezw. m-Oxyphenyltolylamin	22	Vergl. II, 1137
46 938	3. Juli 1888	Dr. E. Lellmann (übertragen an die Badische Anilin- und Sodafabrik)	Verfahren zur Darstellung von Indaminen, Indophenolen und Farbstoffen der Safranin- und Methylenblaugruppe aus p-Amidophenylpiperidin	22	Vergl. II, 756
46 953	8. April 1888	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Tolidin und α-Amidonaphtalin-ε-disulfosäure	22	6. Zusatz zu Nr. 28 753 vergl. II, 1138
46 971	29. März 1888	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Neuerungen in dem durch die Patente Nr. 39 756 und 43 197 geschützten Verfahren zur Darstellung von blauen Azofarbstoffen aus Diamidostilben	22	4. Zusatz zu Nr. 39 756 vergl. II, 1139
47 026	14. Sptbr. 1888	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Darstellung von rothen Azofarbstoffen aus Diamidostilben	22	3. Zusatz zu Nr. 39 756 vergl. II, 1140
47 066	24. Decbr. 1887	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von braunen, direkt färbenden Azofarbstoffen aus Bismarckbraun	22	Zusatz zu Nr. 46 804 vergl. II, 1141
47 067	10. Febr. 1888	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gelben bis braunrothen, direkt färbenden Farbstoffen aus Bismarckbraun	22	2. Zusatz zu Nr. 46 804 vergl. II. 1142
47 068	29. März 1888	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Neuerungen in dem durch die Patente Nr. 40 954, 43 493 und 45 342 geschützten Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Tetrazodiphenyl- oder Tetrazoditolylsalzen	22	3. Zusatz zu Nr. 40 954 vergl. II. 1144

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
47 102	10. Juni 1888	Dahl und Co.	Verfahren zur Trennung der durch Einwirkung von Schwefel auf p-Toluidin bei höherer Temperatur entstehenden Thio-p-toluidine mittelst Alkohols und zur Darstellung einer Sulfosäure aus dem in Spiritus schwer löslichen Theile derselben	22	Vergl. II, 1146
47 136	29. März 1888	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Neuerungen in den durch die Patente Nr. 38 802 und 40 247 geschützten Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen, welche Baumwolle direkt färben, aus einer neuen Naphtoldisulfosäure	22	Vergl. II, 1147
47 235	25. April 1888	K. Oehler	Verfahren zur Darstellung orangefarbener Azofarbstoffe	22	Vergl. II, 1148
47 252	20. Oktbr. 1888	Badische Anilin- und Sodafabrik	Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von blauen bis grünen Schwefelsäurederivaten des Alizarinblaus	22	Zusatz zu Nr. 46 654 vergl. II, 663 (B 9003)
47 274	2. Mai 1888	Ch. S. Bedford	Verfahren zur Darstellung von gelben bis braunen Farbstoffen durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Gelbholzextrakt	22	Vergl. II, 1149
47 301	2. Novbr. 1888	Gesellschaft für chemische Industrie	Verfahren zur Darstellung von Tetrazofarbstoffen aus dem Aethylenäther des p-Amidophenols	22	Vergl. II, 1150
47 345	22. Sptbr. 1888	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Schwefelderivaten der Paradiamine und zur Umwandlung derselben in schwefelhaltige Farbstoffe	22	Zusatz zu Nr. 46 805 vergl. II, 755
47 349	26. Oktbr. 1888	Dr. Hugo Erdmann	Verfahren zum Färben von Haaren und Federn	8	Vergl. II, 1152
47 364	3. Oktbr. 1888	Dr. Dehnst (übertragen an die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.)	Verfahren zur Reinigung von Rohnaphtalin	22	Vergl. II, 1152

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
47 374	21. Aug. 1888	Badische Anilin- und Sodafabrik	Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Schwefelderivaten der Paradiamine und zur Umwandlung derselben in schwefelhaltige Farbstoffe	22	Zusatz zu Nr. 45 839 vergl. II, 752
47 375	11. Sptbr. 1888	Gesellschaft für chemische Industrie	Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe aus α-Azonaphtalin-m-amidophenol, bezw. den Alkylderivaten derselben	22	Vergl. II, 1153
47 426	25. April 1888	Frederic Reverdin (übertragen an die Badische Anilin- und Sodafabrik)	Verfahren zur Darstellung von Paraphenylendiaminsulfosäure und von Azofarbstoffen, die daraus abgeleitet sind	22	Vergl. II, 1155
47 451	18. März 1888	Badische Anilin- und Sodafabrik	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des Metaamidophenolphtaleïns	22	4. Zusatz zu Nr. 44 002 vergl. II, 554 (G 4707)
47 549	18. März 1888	L. Durand, Huguenin und Co.	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe aus substituirten Diaminen und Nitrosokörpern	22	Zusatz zu Nr. 40 886 vergl. II, 1157
47 599	3. Juli 1888	Dr. A. Baur	Verfahren zur Herstellung von künstlichem Moschus	12	Vergl. II. 1158
47 600	7. Aug. 1888	Dr. Th. Curtius	Verfahren zur Darstellung von Hydrazinverbindungen	12	Vergl. II. 1158
47 762	2. Decbr. 1888	Gesellschaft für chemische Industrie	Verfahren zur Darstellung von gelben und orangegelben Azofarbstoffen aus Aethylendiphenylamin und Aethylen-o-ditolyldiamin	22	Vergl. II, 1160
47 816	15. Decbr. 1888	Gesellschaft für chemische Industrie	Verfahren zur Darstellung von β-δ-Amidonaphtol	22	Vergl. II, 1162
47 848	11. Nvbr. 1888	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung indulinartiger Farbstoffe	22	Vergl. II, 1163

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
47 902	13. Jan. 1889	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Diamidodiphenylharnstoff	22	Vergl. II, 1164
48 053	6. Novbr. 1888	Chemische Fabrik Grünau, Landshoff und Meyer	Verfahren zur Trennung naphtalindisulfosaurer Salze	22	Vergl. II, 1165
48 074	22. Sptbr. 1886	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation und Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der nach dem Verfahren des Patents Nr. 43 740 dargestellten F-Naphtylaminmonosulfosäure	22	Vergl. II, 1166
48 151	1. Febr. 1889	Badische Anilin- und Sodafabrik	Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von alkylirten m-Amidophenolen	22	Zusatz zu Nr. 41 792 vergl. II, 1167
48 356	14. Nvbr. 1888	Dr. Fr. v. Heyden Nachfolger	Verfahren zur Darstellung von Paraoxybenzoësäure	22	Vergl. II, 1168
48 357	21. Nvbr. 1888	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung gelber und brauner Farbstoffe durch Einwirkung nitrirter Diazoverbindungen auf Oxykarbonsäuren	22	2. Zusatz zu Nr. 44 170 vergl. II, 1168
48 367	3. Juli 1888	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung von Rhodamin	22	Vergl. II, 1169
48 465	21. Aug. 1888	Dahl und Co. (übertragen an die Badische Anilin- und Sodafabrik)	Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen unter Verwendung der nach Patent Nr. 47 102 erhältlichen Sulfosäuren des geschwefelten Paratoluidins	22	Vergl. II, 1170

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
48 491	13. Nvbr. 1888	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Darstellung grüner Nitrosofarbstoffe	22	Vergl. II, 1170
48 523	13. Oktbr. 1888	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung grüner und blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe	22	Vergl. II, 1171
48 528	20. Decbr. 1888	A. Leonhardt u. Co.	Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen aus p-Nitrotoluolsulfosäure	22	Zusatz zu Nr. 46 252 vergl. II, 1174
48 543	28. Decbr. 1888	J. D. Riedel	Verfahren zur Darstellung von p-Amidophenetol	12	Vergl. II, 1175
48 583	12. Febr. 1889	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Darstellung des Methylbenzoësäuresulfinids (Methylsaccharin)	12	Vergl. II, 1176
48 709	24. März 1889	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Darstellung von Diamidodiphenylenoxyd	22	Vergl. II, 1179
48 722	17. Oktbr. 1888	Dr. E. Fischer	Verfahren zur Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd aus o-Nitrobenzylchlorid	22	Vergl. II. 1180
48 731	1 Febr. 1889	Badische Anilin- und Sodafabrik	Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des m-Amidophenolphtaleïns	22	5. Zusatz zu Nr. 44 002 vergl. II, 1183
48 802	23. Oktbr. 1888	Carl Bennert	Verfahren zur Darstellung eines grünen, schwefelhaltigen Farbkörpers aus α-Nitronaphtalin	22	Vergl. II, 1184
48 924	6. Oktbr. 1888	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Darstellung direkt schwarz färbender Azofarbstoffe	22	Vergl. II, 1186

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
48 928	12. Jan. 1889	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Darstellung von unsymmetrisch substituirten Diamidotriphenylmethanderivaten und von Sulfosäuren derselben	22	Vergl. II, 1187
48 980	14. April 1889	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung einer Imidverbindung des Fluoresceïnchlorids	22	Vergl. II, 1190
48 996	19. Febr. 1889	Joh. Rud. Geigy u. Co.	Verfahren zur Darstellung eines blauvioletten Farbstoffs durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Gallaminsäure	22	Vergl. II, 1191
49 008	11. April 1889	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Darstellung von Chinolin- und Pyridinderivaten des Rosanilins	22	Vergl. II, 1191
49 057	1. Septbr. 1889	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Fluoresceïnchlorid	22	Zusatz zu Nr. 48 367 vergl. II, 1192
49 060	1. Decbr. 1888	A. Leonhardt und Co.	Verfahren zur Darstellung von Metaamidophenolen	22	Vergl. II, 1194
49 075	29. Jan. 1889	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Darstellung von Formyl-p-amidophenoläthern	12	Vergl. II, 1195
49 138	23. Nvbr. 1888	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung gelb- bis rothbrauner, im alkalischen Bade färbender Azofarbstoffe aus Chrysoïdin	22	Zusatz zu Nr. 44 954 vergl. II, 1196
49 139	6. Decbr. 1888	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gelb- bis braunrothen, im alkalischen Bade färbenden Azofarbstoffen aus Chrysoïdin	22	2. Zusatz zu Nr. 44 954 vergl. II, 1197

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
49 149	24. April 1889	Badische Anilin- und Sodafabrik	Verfahren zur Darstellung Beizen färbender Oxyketonfarbstoffe	22	Vergl. II, 1202
49 174	24. Febr. 1889	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren, thierische Faser mit substantiven Baumwollfarbstoffen echt zu färben	8	Vergl. II, 1204
49 191	8. März 1889	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen Derivaten der o-Diamine	12	Vergl. II, 1205
49 363	7. August 1887	Leipziger Anilinfabrik, Beyer und Kegel	Verfahren zur Darstellung der Disulfo-, bezw. Dikarbonsäuren der Diamidoazobenzidine und Diamidoazotolylene	22	Vergl. II, 1206
49 366	19. Decbr. 1888	Prof. E. Baumann (übertragen an die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.)	Verfahren zur Darstellung von Diäthylmerkaptol und eines neuen Sulfons aus demselben	22	Vergl. II, 1210
49 446	2. Febr. 1889	Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis	Verfahren zur Darstellung von grauen Farbstoffen aus Nitrosodimethylanilin und dessen Homologen	22	Vergl. II, 1211
49 448	13. Febr. 1889	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Darstellung von α-Amidonaphtol aus der Naphtalidinsulfosäure	22	Vergl. II, 1212
49 542	20. März 1889	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Ketoketonen	22	4. Zusatz zu Nr. 40 747 vergl. II, 1213
49 739	9. März 1889	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Darstellung von Jodverbindungen des Thymols und β-Naphtols	12	Vergl. II, 1214

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
49 808	13. Nvbr. 1888	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung Wolle direkt schwarz färbender Azofarbstoffe	22	Zusatz zu Nr. 48 924 vergl. II, 1217
49 844	29. März 1889	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Darstellung neuer basischer Farbstoffe	22	Vergl. II, 1217
49 850	11. Mai 1889	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung von Flaveosin	22	Vergl. II, 1222
49 853	23. Sptbr. 1888	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung violetter Farbstoffe der Safraningruppe	22	Vergl. II, 1224
49 857	13. Jan. 1889	Dr. O. N. Witt	Verfahren zur Darstellung von Amido-β-naphtol- und α-β-Dioxynaphtalindisulfosäuren	22	Vergl. II, 1225
49 872	30. Mai 1889	Dr. O. N. Witt	Verfahren zur Darstellung von Metallbeizen färbenden Azofarbstoffen aus β-Naphtohydrochinonsulfosäure	22	Vergl. II, 1226
49 950	2. Septbr. 1888	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gelb- bis rothbraunen, direkt ziehenden Azofarbstoffen	22	3. Zusatz zu Nr. 46 804 vergl. II, 1227
49 966	23. Oktbr. 1888	C. Bennert	Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen, grünen Farbstoffs aus dem Farbkörper des Patents Nr. 48 802	22	Zusatz zu Nr. 48 802 vergl. II, 1232
49 969	7. Febr. 1889	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher, indulinartiger Farbstoffe	22	Vergl. II, 1232

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
49 970	26. Febr. 1889	Geigy u. Co.	Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Triphenylmethanfarbstoffe	22	Vergl. II, 1233
49 979	3. Febr. 1889	Dr. O. N. Witt	Verfahren zur Darstellung von Metallbeizen färbenden Azofarbstoffen aus α-β-Dioxynaphtalin	22	Vergl. II, 1235
50 077	5. Febr. 1889	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Darstellung von Thionaphtolsulfosäuren	22	Vergl. II, 1236
50 140	9. Mai 1889	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Darstellung von Diamidoditoluylenoxyd	22	Zusatz zum Patent Nr. 48 709 vergl. II, 1239
50 142	1. Juni 1889	Gesellschaft für chemische Industrie	Verfahren zur Darstellung von Dimethyl-α-amidonaphtol	22	Zusatz zum Patent Nr. 47 816 vergl. II, 1239
50 164	21. Oktbr. 1888	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Darstellung von Alizarinblaumonosulfosäure aus der Anthrachinon-α-disulfosäure	22	Vergl. II, 1240
50 177	10. Jan. 1889	Dr. N. Juvalta (übertragen an Kern und Sandoz)	Verfahren zur Darstellung von chlorirten, bromirten und jodirten Phtalsäuren	22	Vergl. II, 1242
50 265	10. Febr. 1889	Dr. M. Andresen	Verwendung der Diamidonaphtalinsulfosäuren und der Amidonaphtolsulfosäuren als Entwickler in der Photographie	57	*Eikonogen* vergl. II, 1244
50 286	28. März 1889	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung grüner und blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe	22	Zusatz zum Patent Nr. 46 384 vergl. II, 1247

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
50 293	21. April 1889	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung grüner und blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe	22	Zusatz zum Patent Nr. 48 523 vergl. II, 1249
50 341	1. Juni 1889	Dr. F. v. Heyden, Nachfolger	Neuerung an dem durch die Patente Nr. 31 240 und Nr. 38 052 geschützten Verfahren zur Darstellung von β-Naphtolkarbonsäure	12	Vergl. II, 1252
50 411	6. Febr. 1889	Chemische Fabrik Grünau, Landshoff und Meyer	Neuerungen in der Darstellung der Naphtalin-α-sulfosäure	12	Vergl. II, 1253
50 440	30. Mai 1889	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Darstellung grüner und blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe	22	2. Zusatz zum Patent Nr. 48 523 vergl. II, 1255
50 450	28. Mai 1889	Badische Anilin- und Sodafabrik	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Oxyketonfarbstoffe	22	1. Zusatz zum Patent Nr. 49 149 vergl. II, 1257
50 451	28. Mai 1889	Badische Anilin- und Sodafabrik	Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Oxyketonfarbstoffe	22	2. Zusatz zum Patent Nr. 49 149 vergl. II, 1257
50 463	17. Febr. 1889	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zum Färben mit Benzoazurin, Azoviolett und Heliotrop	8	Vergl. II, 1258
50 467	13. April 1889	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Darstellung blauschwarzer, indulinartiger Farbstoffe aus Safraninen	22	Vergl. II, 1260
50 486	16. Juni 1889	K. Oehler	Verfahren zur Darstellung zweier Diamidobenzenylamidophenylmerkaptane	22	Vergl. II, 1260

Nummer des D. R.-P.	Datirt vom	Anmelder, resp. Besitzer des Patentes	Titel des Patentes	Klasse	Bemerkungen
50 506	5. April 1889	Dr. O. N. Witt	Verfahren zur Darstellung von α-β-Dioxynaphtalin-β-monosulfosäure	22	Vergl. II, 1262
50 525	9. Mai 1888	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.	Verfahren zur Darstellung eines geschwefelten Paratoluidins	22	Vergl. II, 1263
50 534	10. Mai 1889	Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning	Verfahren zur Isolirung eines Farbstoffs der Indulinreihe	22	Vergl. II, 1263
50 612	5. Jan. 1889	A. Leonhardt und Co.	Verfahren zur Darstellung von schwarzen Farbstoffen durch Einwirkung der Nitrosoderivate tertiärer aromatischer Amine auf Oxydiphenylamine	22	Vergl. II, 1265
50 613	13. Febr. 1889	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	Verfahren zur Darstellung von Salzen einer neuen Thionaphtolsulfosäure	22	Zusatz zum Patent Nr. 50 077 vergl. II, 1266

ALPHABETISCHES SACHREGISTER.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

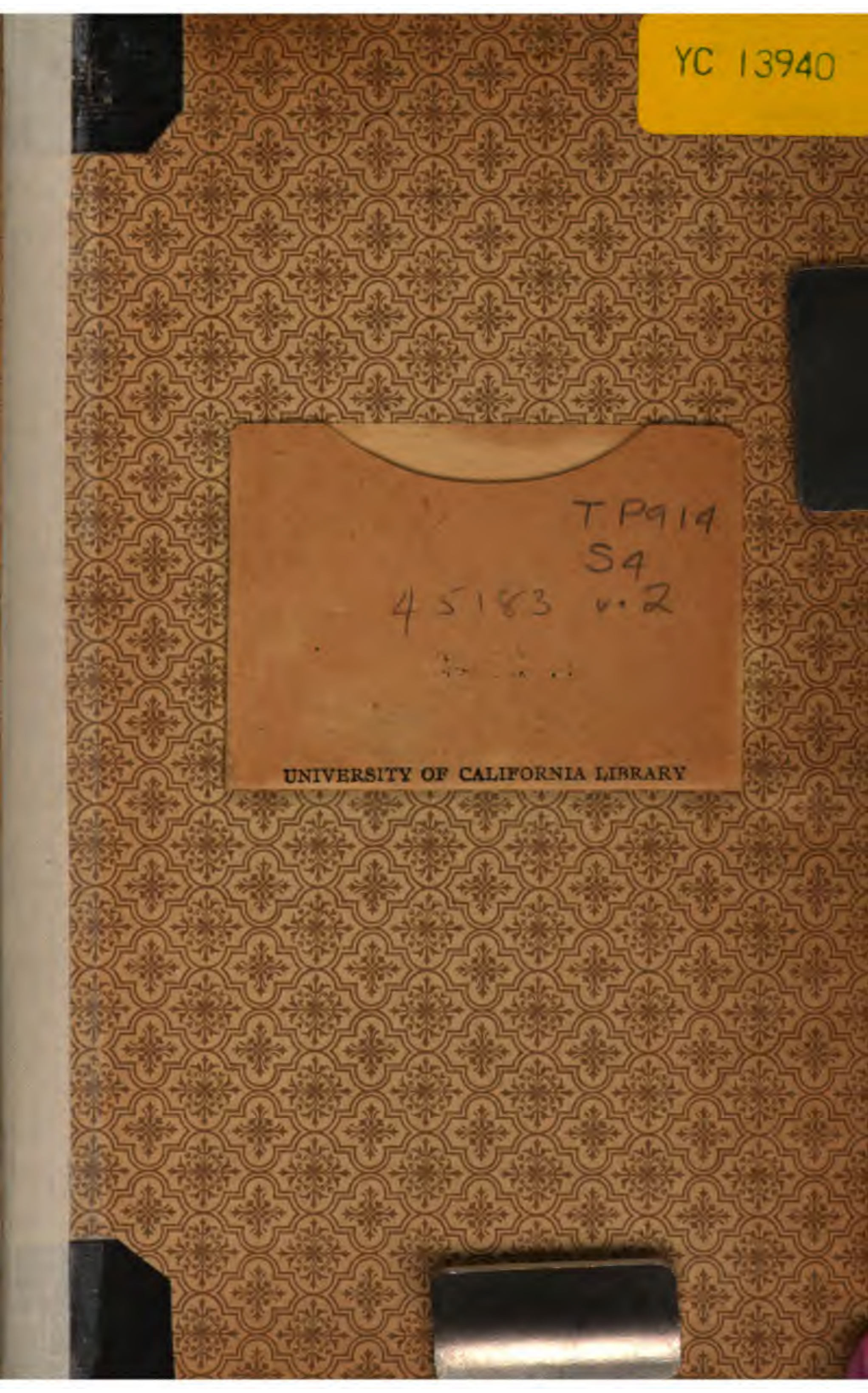
O.

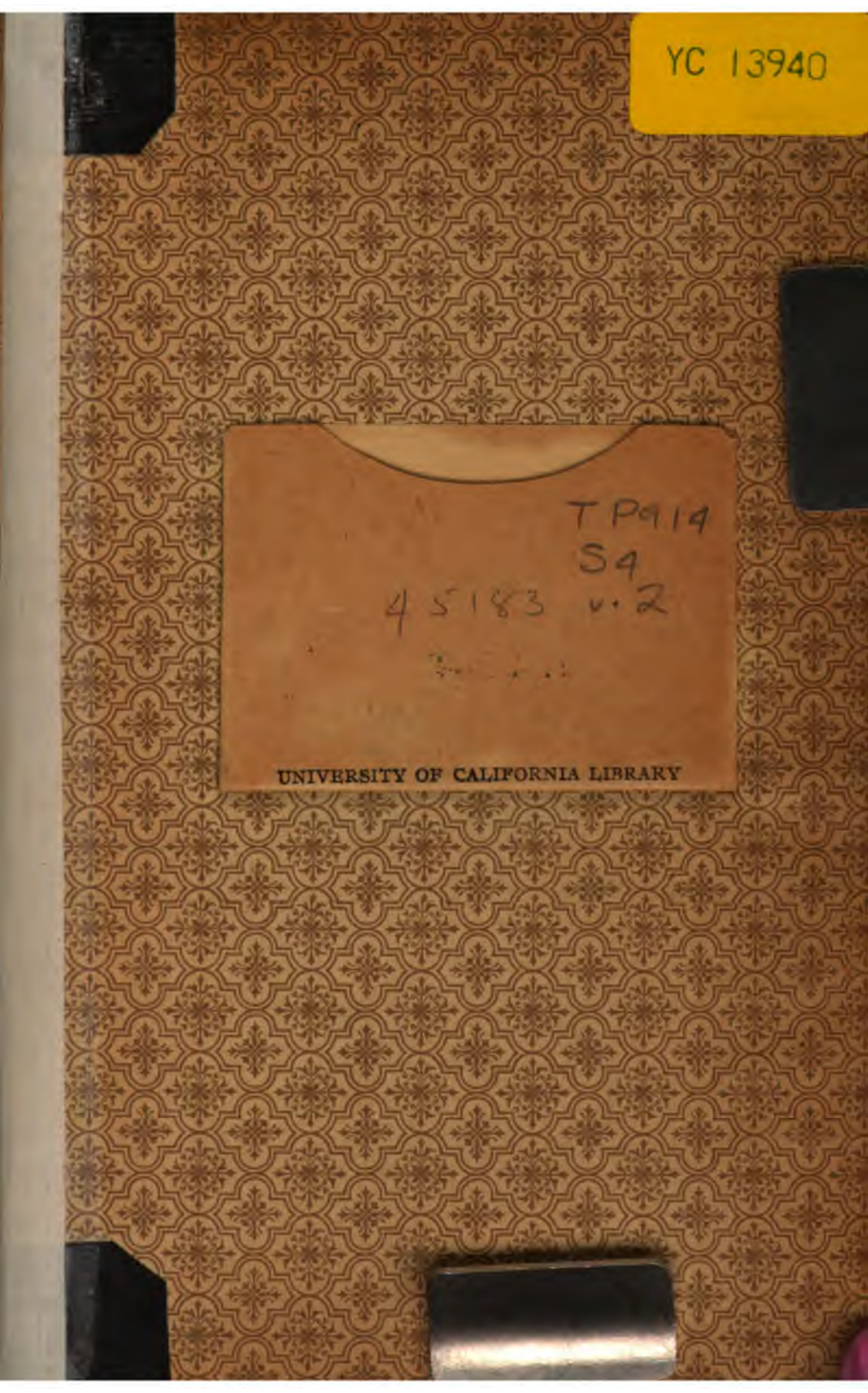
P.

R.

S.

T.


YC 13940
TP914
S4
45183 v.2
UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY


YC 13940
TP914
S4
45183 v.2
UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

